MIKROCHEMIE

VEREINIGT MIT

MIKROCHIMICA ACTA

BEIRAT:

H. K. BARRENSCHEEN-WIEN · W. BÖTTGER-HANNOVER
H. V. A. BRISCOE-LONDON · F. EMICH † -GRAZ · B. FLASCHENTRÄGER-ZÜRICH · A. FRANKE-WIEN · M. FURTER-ZÜRICH · E. GLEDITSCH-OSLO · J. HEYROVSKÝ-PRAG · O. HÖNIGSCHMID-MÜNCHEN · H. LIEB-GRAZ · J. LINDNER-INNSBRUCK · C. J. VAN NIEUWENBURG-DELFT · E. SPÄTH-WIEN · L. v. SZEBELLÉDY-BUDAPEST · P. A. THIESSEN-BERLIN · P. WENGER-GENF · L. ZECHMEISTER-PÉCS

SCHRIFTLEITUNG:

A. A. BENEDETTI-PICHLER
NEW YORK

W. F. EHRET
NEW YORK

J. W. MATTHEWS
LONDON

F. HECHT
GRAZ

BAND XXX, VIERTES HEFT
MIT 5 TEXTABBILDUNGEN
(ABGESCHLOSSEN AM 31. DEZEMBER 1942)

WIEN
SPRINGER-VERLAG
1943

Mikrochem.

Die Zeitschrift

„Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"

erscheint zwanglos in Heften, die in kurzer Folge zur Ausgabe gelangen. Je 3—4 Hefte bilden einen Band. Der Preis des Bandes beträgt RM 40.—.

In der Regel können Originalarbeiten nur Aufnahme finden, wenn sie nicht mehr als einen Druckbogen umfassen. Sie werden mit dem Datum des Eingangs versehen und der Reihe nach veröffentlicht, sofern die Verfasser die Korrekturen rechtzeitig erledigen. Abhandlungen polemischen Inhaltes werden nur dann zugelassen, wenn sie tatsächliche Richtigstellungen enthalten. Die Entscheidung über die Aufnahme steht allein der Schriftleitung zu.

Manuskripte sind zu senden an die

Schriftleitung der „Mikrochemie vereinigt mit Mikrochimica Acta"
Wien I, Schottengasse 4;

Beiträge werden in deutscher, englischer, französischer oder italienischer Sprache angenommen. Es wird ausdrücklich darauf aufmerksam gemacht, daß mit der Annahme des Manuskriptes und seiner Veröffentlichung durch den Verlag das ausschließliche Verlagsrecht für alle Sprachen und Länder an den Verlag übergeht, und zwar bis zum 31. Dezember desjenigen Jahres, das auf das Jahr des Erscheinens folgt. Es können somit grundsätzlich nur Arbeiten aufgenommen werden, die vorher weder im Inlande noch im Auslande veröffentlicht worden sind und die auch nachträglich nicht anderweitig zu veröffentlichen sich der Verfasser verpflichtet.

Die Verfasser erhalten eine *Fahnenkorrektur*; Revisionen können grundsätzlich nicht geliefert werden. Bei Beiträgen von in weit entfernten oder überseeischen Ländern wohnenden Mitarbeitern werden die Korrekturen dieser Beiträge im Interesse eines beschleunigten Erscheinens von der Schriftleitung gelesen. Wird jedoch die Übersendung von Fahnenabzügen zur Korrektur gewünscht, so muß die sich daraus ergebende spätere Veröffentlichung von dem Verfasser in Kauf genommen werden.

Die Verfasser erhalten für ihre Arbeit einen Unkostenersatz von RM 20.— für den Druckbogen, im Höchstfalle RM 30.— für eine Arbeit.

Die Mitarbeiter erhalten von Abhandlungen 75 Sonderdrucke unentgeltlich. Weitere 125 Exemplare werden, falls bei Rücksendung der Korrektur bestellt, gegen eine angemessene Entschädigung geliefert. Darüber hinaus gewünschte Exemplare müssen zum Bogennettopreise berechnet werden. Mit der Lieferung von Dissertationsexemplaren befaßt sich die Verlagsbuchhandlung grundsätzlich nicht; sie stellt jedoch den Doktoranden den Satz zwecks Anfertigung der Dissertationsexemplare durch die Druckerei zur Verfügung.

Im Interesse der unbedingt gebotenen Sparsamkeit wollen die Herren Verfasser auf knappste Fassung ihrer Arbeiten und Beschränkung des Abbildungsmaterials auf das unbedingt erforderliche Maß bedacht sein.

Springer-Verlag OHG. in Wien I

XXX. Band — Inhaltsverzeichnis — 4. Heft

Seite

Augusti, S. Sul riconoscimento microchimico del cromo nei colori minerali 273

Meinhard, Th. Über eine Kühlvorrichtung am Mikromethoxylbestimmungsapparat nach *Pregl* 276

Hecht, F. u. Grünwald, A. Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten im Hinblick auf die geologische Zeitmessung 279

Hurka, W. Die acidimetrische Bestimmung des Natriums 297

Fischer, H., Passer, M. u. Leopoldi, G. Dithizonverfahren in der mikrochemischen Analyse. Sammelreferat 307

Buchbesprechungen 329

Laboratorii Scientifici del R. Istituto Centrale del Restauro: Roma.

Sul riconoscimento microchimico del cromo nei colori minerali.

Nota di
S. Augusti.

(8 maggio 1942 — XX.)

Il cromo é contenuto in alcuni colori minerali, la maggior parte dei quali sono entrati nell'uso della pittura dal 1800 circa ai nostri giorni.

In alcuni di questi colori il cromo é contenuto sotto forma di catione (Cr^{+++}) e precisamente nei verdi di cromo (ossidi ed idrossidi di cromo), in altri sotto forma di anione (CrO_4^{--}) e precisamente nel giallo di cromo (cromato di piombo), nel giallo di zinco (cromato di zinco), nel giallo di barite (cromato di bario), nel giallo di stronzio (cromato di stronzio), nel rosso di cromo (cromato basico di piombo).

In altre precedenti note ho descritto un procedimento sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali,[1] ho riassunto le modalità e sensibilità delle reazioni microchimiche proposte[2] ed ho trattato in particolare del riconoscimento del catione rameico nei colori minerali a base di rame[3] e del catione piombo nei colori minerali a base di piombo.[4]

Nella presente nota descrivo i risultati da me ottenuti nelle ricerche eseguite allo scopo di procedere al riconoscimento microchimico del cromo, sia sotto forma di catione cromo (Cr^{+++}) che di anione cromico (CrO_4^{--}) nei colori verdi, gialli e rossi che li contengono.

---

[1] *S. Augusti*, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. Nota I: Colori bianchi, Mikrochem. **17**, 1 (1935); Nota II: Colori azzurri e verdi, ibid. **17**, 344 (1935); Nota III: Colori gialli, ibid. **19**, 230 (1936); Nota IV: Colori rossi, bruni e neri, ibid. **20**, 65 (1936).

[2] *S. Augusti*, Microchemical Recognition of Pigments from Paintings. Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 239 (1938).

[3] *S. Augusti*, Über den mikrochemischen Nachweis des Kupferkations in blauen und grünen kupferhaltigen Mineralfarben. Mikrochim. Acta (Wien) **2**, 47 (1937).

[4] *S. Augusti*, Sul riconoscimento microchimico del catione Pb^{++} nei colori minerali a base di piombo. Mikrochem. **30**, 237 (1942).

Differenziazione dei colori a base di cromo.

I gialli di cromo (cromati) sono solubili in acido nitrico. Il *cromato di piombo* (giallo di cromo) ed il *cromato di zinco* (giallo di zinco) sono solubili in idrossido di sodio: da questa soluzione alcalina l'acido acetico precipita il cromato di piombo mentre non precipita il cromato di zinco.

Il *cromato di bario* (giallo di bario) ed il *cromato di stronzio* (giallo di stronzio) sono insolubili in idrossido di sodio. La differenziazione di questi cromati, come dei precedenti, può eseguirsi mediante il riconoscimento dei singoli cationi.[1]

Il *rosso di cromo* (cromato basico di piombo) é solubile nell'acido cloridrico, a caldo, e presenta le reazioni caratteristiche del catione piombo.[2]

I verdi di cromo sono insolubili negli acidi: il *verde di cromo* propriamente detto o *verde smeraldo* (ossido di cromo) viene attaccato con difficoltà dagli acidi nitrico e cloridrico concentrati e bollenti.[3]

Riconoscimento microchimico del cromo.

Per il riconoscimento microchimico del cromo si può procedere nel modo seguente:[4]

I. Il cromo é contenuto nel colore sotto forma di anione cromico (cromati): „Un frammento del colore viene disciolto, a caldo, in acido nitrico diluito; una goccia del soluto cromico ottenuto viene portata a secco, a lieve calore, in vetrino da orologio. Dopo raffreddamento si aggiunge al residuo una goccia di soluzione solforica di stricnina (1% di stricnina in acido solforico concentrato): colorazione azzurro-violetta, che vira al rosso (sensibilità γ 0,94 CrO_4^{--})."

II. Il cromo é contenuto nel colore sotto forma di catione cromo (verdi di cromo): „Un frammento del colore viene attaccato con acido cloridrico concentrato, all'ebollizione, e portato a secco. Il residuo viene ripreso con una goccia di acqua ed addizionato di qualche goccia di idrossido di ammonio e portato nuovamente a secco, a b. m. Il residuo ottenuto viene addizionato di una o due gocce di soluzione di acqua ossigenata e riportato a secco. Il residuo, dopo raffreddamento, viene trattato con una o due gocce di soluzione solforica di stricnina: colorazione azzurro-violetta, che vira al rosso (sensibilità γ 0,34 Cr^{+++})."

---

[1] *S. Augusti*, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. Nota III: Colori gialli. L. c.

[2] *S. Augusti*, Metodo sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali. Nota IV: Colori rossi, bruni e neri. L. c.

[3] I verdi di cromo a base di idrossido di cromo sono solubili negli acidi diluiti.

[4] *S. Augusti*, Su di una microreazione cromatica del cromo. Mikrochem. **17**, 17 (1935).

Avendo a disposizione una maggiore quantità di colore si può fondere una piccolissima porzione di esso con carbonato sodico e nitro (una massa gialla indica la presenza del cromo) e confermare la presenza del cromo per trattamento della massa fusa con una goccia di soluzione solforica di stricnina (vedi sopra).

Sommario.

Facendo seguito ad altre note, nelle quali é stato descritto un procedimento sistematico per il riconoscimento microchimico dei colori minerali e successivamente sono stati indicati i metodi per il riconoscimento microchimico del rame nei colori a base di rame e del piombo nei colori a base di piombo, l'A. descrive nella presente nota i caratteri differenziali dei colori contenenti cromo ed il procedimento per riconoscere microchimicamente il cromo, nei colori che lo contengono sia sotto forma di catione (verdi di cromo) che di anione (gialli di cromo, di bario, di stronzio, di zinco).

Zusammenfassung.

Die vorliegende Arbeit setzt die Reihe der früheren Veröffentlichungen des Autors fort, in denen ein systematisches Verfahren für den mikrochemischen Nachweis von mineralischen Farben beschrieben und die Methoden für den Nachweis von Kupfer in Farben auf Kupferbasis sowie von Blei in Farben auf Bleibasis mitgeteilt worden sind. In der nunmehrigen Veröffentlichung schildert der Verfasser die verschiedenen Kennzeichen der Chrom enthaltenden Farben und das Vorgehen beim mikrochemischen Chromnachweis in Farben, die Chrom entweder als Kation enthalten (Chromgrün) oder aber als Anion (Chromgelb, Barium-, Strontium-, Zinkchromat).

Résumé (*W*).

Cet article fait suite à d'autres, dans lesquels on décrit un procédé systématique pour reconnaître microchimiquement les couleurs minérales; ces notes précédentes indiquent les méthodes pour reconnaître, par voie microchimique, le cuivre et le plomb dans les couleurs à base de ces métaux. L'auteur décrit ici les caractères différentiels des couleurs contenant du chrome et le procédé pour reconnaître microchimiquement le chrome, dans les couleurs qui le contiennent, soit sous forme de cations (vert de chrome) soit sous forme d'anions (jaunes de chrome, de baryum, de strontium et de zinc).

Aus dem II. chem. Laboratorium der Universität Wien.
Direktor: Prof. Dr. *E. Späth.*

Über eine Kühlvorrichtung am Mikromethoxylbestimmungsapparat nach Pregl.

Von
Th. Meinhard.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 13. Mai 1942.)

Um bei der Mikromethoxylbestimmung im Apparat nach *F. Pregl* ein Überdestillieren der Jodwasserstoffsäure zu vermeiden, wurde empfohlen, das vom Zersetzungskölbchen zum Wäscher führende Glasrohr mit einem feuchten Leinenläppchen zu umwickeln. Damit die Kühlung intensiver erfolgt, hat das aufsteigende Rohr noch eine kugelige Ausweitung. Das Leinenläppchen muß während der ganzen Dauer der Bestimmung stets feucht gehalten werden, um eine ausreichende Kühlung zu sichern, was bei länger dauernden Bestimmungen äußerst unpraktisch ist, da es dabei oft vorkommt, daß bei neuerlichem Anfeuchten durch herabtropfendes Wasser das Mikroflämmchen verlöscht. Die plötzliche Abkühlung des Zersetzungskölbchens bewirkt ein Zurücksteigen der Waschflüssigkeit, wodurch die Bestimmung unbrauchbar wird.

Um diesen Übelstand zu vermeiden, wurde knapp unterhalb der kugelförmigen Ausweitung des aufsteigenden Rohres eine kleine Glaswanne von einigen Kubikzentimetern Inhalt angeschmolzen, die während der ganzen Dauer der Methoxylbestimmung mit Wasser gefüllt gehalten werden muß. In diese Glaswanne taucht nun das um das aufsteigende Rohr gewickelte Leinenläppchen und soll dadurch ständig mit Wasser versorgt werden. Dauert jedoch die Bestimmung längere Zeit, was bei schwer zersetzlichen Substanzen (manchen Naturstoffen) mitunter vorkommt, so beginnt das in der Wanne befindliche Wasser zu kochen und muß durch neues ersetzt werden. Das Nachfüllen des Wassers muß, je nach dem Inhalt des Wännchens, nach kürzerer oder längerer Zeit erfolgen, wodurch eine ständige Beaufsichtigung des Apparats unbedingt erforderlich ist.

Die vorstehend beschriebenen Übelstände werden durch folgende Abänderungen vermieden. An Stelle der erwähnten Glaswanne tritt ein kurzer Kühler. Dieser ist als Kugelkühler ausgebildet und besitzt zwei Kugeln, die ein klagloses Zurückfließen der sich kondensierenden Flüssigkeit gewährleisten. Der Kühler wird aus einer erhöht stehenden Tubusflasche von etwa 1 l Inhalt mit Wasser von Zimmertemperatur (etwa 20°) durch das Zuleitungsrohr *a* gespeist. Wasser von tieferer Temperatur ist ungünstig, da es notwendig ist, daß das ablaufende Kühlwasser eine Temperatur von nicht weniger als 40° und nicht mehr als 80° erreicht. Für die Methoxylbestimmung genügt eine Temperatur des Kühlwassers von etwa 40°, während bei Äthoxylbestimmungen 70 bis 80° eingehalten werden müssen. Die angegebenen Temperaturen lassen sich leicht innerhalb einiger Minuten erreichen, wenn die im Zersetzungskolben befindliche Flüssigkeit stark kocht.

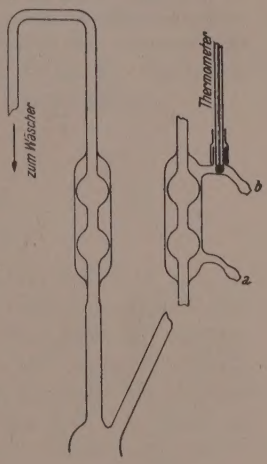

Abb. 1.

Die Messung der Wassertemperatur erfolgt mittels eines Thermometers, das durch einen kleinen Stutzen in das Wasserableitungsrohr *b* hineinragt. Mit Hilfe eines Schraubenquetschhahnes, der sich in der Kühlwasserableitung befindet, wird die Durchflußgeschwindigkeit und dadurch die Temperatur des Kühlwassers geregelt. Die Kühlwasserableitung endet zweckmäßig in ein zu einer Spitze ausgezogenes Glasrohr, das die Tropfgeschwindigkeit des abfließenden Wassers leicht zu beobachten gestattet, was die Temperaturregelung wesentlich erleichtert. Ist die gewünschte Temperatur einmal eingestellt, so kann der Apparat ohne besondere Beaufsichtigung bis zur Beendigung der Bestimmung sich selbst überlassen bleiben.

Die beschriebene Anordnung eignet sich auch für Äthoxylbestimmungen, bei denen die zu untersuchende Substanz längere Zeit mit Jodwasserstoffsäure unter Rückfluß gekocht werden muß. Während dieser Zeit läßt man den Kühler so schnell laufen, daß die Temperatur des abfließenden Wassers 40° nicht übersteigt, und destilliert dann bei einer Temperatur des ablaufenden Kühlwassers von 70 bis 80° das gebildete Äthyljodid über.

Der beschriebene Apparat wird von der Firma P. Haack, Wien IX, hergestellt.

Zusammenfassung.

Es wird ein mit durchlaufendem Wasser gespeister Kühler beschrieben, der die Nachteile der bis jetzt üblichen Kühlverfahren bei der Methoxyl-(Äthoxyl-)mikrobestimmung beseitigt.

Résumé (*W*).

L'auteur décrit un réfrigérant alimenté à l'eau courante qui élimine les inconvénients du procédé de refroidissement, utilisé jusqu'à présent dans la détermination des méthoxyle et éthoxyle.

Aus dem II. Chemischen Universitätslaboratorium, Wien.
Direktor: Prof. Dr. *E. Späth.*

Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten im Hinblick auf die geologische Zeitmessung.

II. Mitteilung.[1]

Von

F. Hecht und A. Grünwald.

(Eingelangt am 2. August 1942.)

Das Problem der Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten (Orthiten) zum Zwecke der geologischen Zeitmessung nach der sog. „Bleimethode" war schon in einer früheren Arbeit[1] behandelt worden, doch konnte das damals ausgearbeitete Verfahren noch nicht vollständig befriedigen, da darnach nicht alle drei genannten Elemente mit gleicher Genauigkeit bestimmt werden konnten. Die Blei- und die Thoriumbestimmung verliefen recht verläßlich, dagegen bewirkte die große Kompliziertheit der Abtrennung der Hauptbestandteile vom Uran, daß die Uranwerte ein wenig zu niedrig ausfielen, ganz abgesehen davon, daß man nur bei ganz sorgfältigem Arbeiten zu brauchbaren Resultaten gelangte. Es schien deshalb nötig, vor allem die Uranabtrennung auf eine neue Grundlage zu stellen. Es mußte zu diesem Zweck ein Verfahren ausgearbeitet werden, das die Doppelt- und Dreifachfällungen der bisherigen Methode möglichst weitgehend ausschaltete, ohne dabei die Exaktheit der Trennung zu beeinträchtigen, und das insbesondere die Entfernung der Hauptmengen durch Ausfällung und die dadurch gebotene Gelegenheit der Okklusion des Urans durch diese großen Niederschlagsmengen vermied. Vielmehr sollte das Uran aus der Lösung der Hauptbestandteile unmittelbar angereichert werden. Den Weg dazu wies das Verfahren zur Uranbestimmung in Zirkonen, das von *F. Hecht* und *F. Korkisch*[2] ausgearbeitet worden war. Es ist uns nun in der Tat gelungen, diese Methode für die Allanitanalyse so weitgehend zu verbessern, daß sie den gestellten Anforderungen in hohem Maße entspricht. Wir konnten mit

[1] I. Mitteilung: *E. Kroupa* und *F. Hecht*, Z. anorg. allg. Chem. **236**, 181 (1938).

[2] *F. Hecht* und *F. Korkisch*, Mikrochem. **28**, 30 (1940).

dieser Methode sehr gute Erfahrungen machen, und die früher so schwierige Uranbestimmung kann nunmehr als die einfachste und dabei verläßlichste der drei Bestimmungen (des Bleies, Thoriums, Urans) gelten.

Bei den früheren Analysen war auch das Verhalten der seltenen Elemente Molybdän und Vanadin nicht geklärt worden, die — wie vor allem Vanadin in anderen Silikaten — ebenso auch in Allaniten in ganz geringen Mengen vorkommen könnten. Es galt daher, auch diese Elemente in geringen Prozentgehalten (0,05 bis 0,1%) in die Analyse einzubeziehen. Eine Vereinfachung der Bleibestimmung konnten wir trotz verschiedener diesbezüglicher Versuche bis jetzt nicht erreichen, doch wurde die von *E. Kroupa* und *F. Hecht*[1] beschriebene Methode vor allem hinsichtlich der Trennung des Bleies von Spuren Molybdän verfeinert und liefert bei exaktem Arbeiten durchaus gute Werte. Es muß an dieser Stelle darauf hingewiesen werden, daß die Ausführung derartiger Analysen zweifellos ein gewisses Maß von Vertrautheit mit dem analytischen Verhalten des Urans, Thoriums und der seltenen Erden sowie einige Erfahrung in der mikroanalytischen Arbeitstechnik voraussetzt.

Bei der Thoriumbestimmung traten bei der hier beschriebenen Arbeitsweise Schwierigkeiten auf, da die Hydroxyde des Thoriums und der seltenen Erden zur Bildung kolloidaler Lösungen neigten, doch gelang es, diese Schwierigkeiten in einfacher und zuverlässiger Weise zu beseitigen.

Eine Abänderung des erwähnten Analysenganges nach *Kroupa* und *Hecht* ergab sich auch daraus, daß bei diesem die Uranbestimmung erst ganz am Schluß der Analyse erfolgt, während nunmehr die Isolierung und Bestimmung des Urans den Beginn des Analysenganges darstellt, ähnlich wie dies auch bei der von *F. Hecht* und *F. Korkisch* beschriebenen Methode der Zirkonanalyse (Bestimmung von Blei, Thorium und Uran) der Fall ist.

Der Versuch, die einzelnen Teilschritte der Analyse möglichst zu vereinfachen, machte zunächst gewisse Voruntersuchungen nötig, über die anschließend berichtet wird.

I. Vorversuche.

A. Uranbestimmung.

Die weitaus eingehendsten Vorarbeiten waren hinsichtlich der Uranbestimmung vorzunehmen; sie führten aber zu so günstigen Ergebnissen, daß sie später an anderer Stelle gesondert veröffentlicht werden sollen, zumal die neue Methode sich nicht nur für die Allanitanalyse, sondern weit allgemeiner eignet.

Nach der bei Silikaten üblichen Entfernung der Kieselsäure wird das Uranylnitrat aus der Nitratlösung des Minerals, deren Eindampfrückstand mit kalt gesättigter Ammoniumnitratlösung aufgenommen wird,

[1] Siehe F. N. 1 auf S. 279.

mit Äther in einem Spezialextraktor extrahiert, wobei das Uran quantitativ und weitgehend gereinigt in den Extrakt gelangt. Dieser wird eingedampft und der Rückstand nach Wiederauflösen in kalt gesättigter Ammoniumnitratlösung einer neuerlichen Extraktion unterworfen. Auf diese Weise wird das Uran ohne alle Verluste gereinigt und kann nach einer der geläufigen Methoden mikroanalytisch auf das genaueste bestimmt werden. Nachdem die Analysen günstig ausgefallen waren, wurde auch noch das Verhalten von Molybdän und Vanadin bei der Uranbestimmung untersucht, wobei wir feststellen konnten, daß geringe Mengen dieser Elemente überhaupt nicht stören, so daß die beschriebene Arbeitsweise auch bei Anwesenheit solcher Spuren unverändert Anwendung finden kann.

B. Bleibestimmung.

Weniger erfolgreich waren, wie schon erwähnt, unsere Versuche zur Vereinfachung der bisherigen Bleibestimmungsmethode, und so scheint bis auf weiteres der von *E. Kroupa* und *F. Hecht* angegebene Weg der allein gangbare zu sein, der eine ausreichende Genauigkeit verbürgt. Immerhin konnten wir das Verfahren etwas verbessern: Es zeigte sich nämlich im Laufe unserer Versuche, daß sich hie und da beim Lösen der Sulfide in „verkehrtem Königswasser" so viel Schwefelsäure bilden kann, daß sich eine nicht vernachlässigbare Menge Bleisulfat an den Wandungen der verwendeten Bechergläser niederschlägt und so u. U. für die Bestimmung verlorengeht. Wir versuchten also zunächst, die in Frage kommenden Bechergläser mit heißer Ammoniumacetatlösung zu behandeln und die Lösung dem Bleinitrat beizufügen. Beim Abrauchen mit Schwefelsäure mußte dann jedenfalls das gesamte Bleisulfat unlöslich werden. Ein unmittelbares Abrauchen mit Schwefelsäure kam jedoch, solange das Ammoniumacetat nicht vertrieben war, wegen des starken Verspritzens naturgemäß nicht in Frage. Die bleihaltige Ammoniumacetatlösung wurde daher im Platintiegel eingedampft und hierauf das Ammoniumacetat noch ohne Zugabe von Schwefelsäure abgeraucht, was schon bei Wasserbadtemperatur möglich ist. Erst dann wurde die Hauptmenge des Bleinitrats in den Tiegel gebracht, unter Zugabe von 5 Tropfen Schwefelsäure soweit als möglich eingedampft und schließlich bis zum Entweichen von Schwefelsäuredämpfen erhitzt. Anschließend erfolgte die gewöhnliche mikroanalytische Bleibestimmung als Sulfat. Auf diese Weise konnten wir bei allen späteren Analysen die auf die oben angeführte Ursache zurückgehenden Fehler mit Sicherheit vermeiden.

Bei gleichzeitiger Anwesenheit von Molybdän zeigte sich, daß dieses Element, wie zu erwarten war, in keineswegs unbeträchtlichen Mengen mit dem Bleisulfid mitfällt und auch bei der Sulfatfällung des Bleies

störend wirkt. Die Bleiwerte fielen daher zunächst viel zu hoch aus. Auch durch Umfällungen des Bleisulfats konnte kaum Gewichtskonstanz erreicht werden. Die Bleibestimmung verläuft also bei Anwesenheit dieses Elementes ganz unsicher, wenn nicht eine besondere Trennung des Molybdäns vom Blei vorgenommen wird.

Da wir eine solche Trennung, schon wegen der Schwierigkeiten, die ihre exakte Ausführung zu bieten pflegt, wenn irgend möglich vermeiden wollten, versuchten wir das Molybdän so aus dem Sulfidniederschlag zu entfernen, daß wir diesen nach dem normalen Waschen mit schwach salzsaurem Schwefelwasserstoffwasser anschließend noch mit etwas ammoniak- und ammoniumsulfidhaltigem Wasser wuschen. Dabei zeigte sich, daß auf diese Weise tatsächlich die Hauptmenge des Molybdäns entfernt werden konnte, so daß der Rest dieses Elements die anschließende Bestimmung des Bleies als Sulfat praktisch nicht mehr stört. Es mag nicht unerwähnt bleiben, daß die von uns den — später beschriebenen — mineralähnlichen Mischungen beigefügten Molybdänmengen zweifellos extrem hoch waren und ein entsprechender Prozentgehalt in der Natur nur selten erreicht werden dürfte.

C. Thoriumbestimmung.

Ziemlich wesentliche Änderungen ergaben sich bei der Thoriumbestimmung. Da das Thorium nunmehr unmittelbar im Filtrat des Bleisulfids bestimmt wird, findet die Abscheidung der Oxalate der seltenen Erden in *salzsaurer* Lösung statt (nicht wie bisher in salpetersaurer), ohne daß sich jedoch der Vorgang der Fällung von dem aus salpetersaurer Lösung nennenswert unterscheidet. Das Verglühen der Oxalate zu Oxyden sowie der Aufschluß erfolgen in der gewohnten Weise mit Kaliumpyrosulfat. War die Verteilung der Oxyde fein genug, so geht schon beim ersten Aufschluß alles in Lösung, was die Regel darstellt. Bei der nun folgenden Fällung des Thoriums und der seltenen Erden mit Ammoniak (aus der salpetersauren Lösung des Aufschlusses) zeigte sich eine Schwierigkeit: Trotzdem die Fällung anscheinend in einwandfreier Form erfolgt, sofern man kohlendioxydfreien Ammoniak anwendet, wird sie doch kolloidal und läuft binnen kurzem selbst durch ein Blaubandfilter zum größten Teil hindurch. Dazu kommt, daß sich das Filter außerdem stark verstopft, so daß die Filtration meist sehr lange Zeit in Anspruch nimmt. Darüber hinaus pflegen sich die Hydroxyde in warmer Salpetersäure nur sehr schlecht zu lösen; meist bleibt ein sehr beträchtlicher Teil ungelöst zurück (was allerdings teilweise auf noch vorhandenes Sulfat zurückzuführen sein dürfte) und muß dann neuerlich mit dem Filter verascht, geglüht und aufgeschlossen werden. Ähnliche Schwierigkeiten wiederholen sich bei den späteren Umfällungen immer wieder, so daß die Dauer der Thorium-

bestimmung auf das unangenehmste ausgedehnt wird. — Zwar gelingt es schließlich, die Hydroxyde so gut wie quantitativ auf das Filter zu bringen, doch ist diese Operation, wie erwähnt, sehr langwierig und umständlich. Immerhin sind bei einiger Geduld auch auf diese Weise zufriedenstellende Ergebnisse zu erhalten.

Nun beobachteten wir, daß zwar bei der Fällung mit Ammoniak (auch bei Verwendung von kohlendioxydfreiem Ammoniak) derartige Störungen auftreten, daß hingegen niemals etwas Derartiges bei der Fällung des Thoriums als Thoriumperoxydhydrat mittels Wasserstoffperoxyds zu beobachten ist. Wir versuchten daher, schon bei der Fällung mit Ammoniak das Kolloidalwerden des Niederschlages dadurch zu verhindern, daß wir den Niederschlag durch Zugabe von Wasserstoffperoxyd in die Peroxydhydrate überführten, zumindest, soweit es sich um die Hydroxyde des Cers und Thoriums handelt. Sollte trotzdem ein Teil der übrigen Hydroxyde kolloidal durch das Filter laufen, so könnten diese gegebenenfalls vernachlässigt werden, da ja nur das Thorium bestimmt werden soll, von dem man unter diesen Umständen eine einwandfrei quantitative Fällung annehmen darf. Nun zeigte sich günstigerweise, daß bei der beschriebenen Zugabe von Wasserstoffperoxyd die gesamten Hydroxyde bzw. Peroxydhydrate mit Ammoniak völlig einwandfrei ausfallen, nicht die geringste Neigung zum Kolloidalwerden aufweisen und vor allem leicht und schnell filtrierbar sind. So kann der Niederschlag ohne weiteres mit Hilfe eines Schwarz- oder Weißbandfilters filtriert werden, ohne daß auch nur eine Spur durchs Filter rinnt.[1]

Dazu erwies sich die Peroxydfällung auch noch in einer anderen Hinsicht als weit vorteilhafter als die gewöhnliche Hydroxydfällung: Die Peroxydhydrate lösen sich nämlich in Salpetersäure (1:1) ganz leicht auf, was einen sehr bedeutenden Vorteil darstellt, da gerade das quantitative Auflösen der Hydroxyde in Säure nicht ganz leicht ist. Überdies sind die Hydroxyde fast farblos, so daß man nie ganz sicher ist, ob auch wirklich alles in Lösung gegangen ist, wogegen der mit Peroxyd und Ammoniak erzeugte Niederschlag infolge der Anwesenheit von Cerperoxydhydrat stets intensiv orangebraun gefärbt ist, so daß jederzeit leicht ersichtlich ist, ob schon alles gelöst ist oder nicht.

Mit Hilfe dieses Verfahrens war die Durchführung der Thoriumabtrennung ganz wesentlich vereinfacht. Die Ergebnisse waren immer einwandfrei.

---

[1] Es sei darauf hingewiesen, daß bei den früheren, von *Kroupa* und *Hecht* ausgeführten Analysen, bei denen die Oxalate des Thoriums und der seltenen Erden stets aus *salpetersaurer* Lösung ausgefällt worden waren, ebenso bei anderen ähnlichen Analysen, die hier beschriebenen Schwierigkeiten nie auftraten.

II. Analysenvorschrift für die Blei-, Thorium- und Uranbestimmung in Allaniten.

A. Abscheidung der Kieselsäure.

Etwa 1 g des Minerals wird mehrmals mit Königswasser abgeraucht; der Rückstand wird mit konz. Salpetersäure und heißem Wasser aufgenommen und hierauf in der üblichen Weise die Gangart abfiltriert. Das Filtrat dampft man ein und raucht den Rückstand sechsmal mit konz. Salpetersäure ab, um die restliche, noch in Lösung gewesene Kieselsäure zu fällen und zugleich alle Chloride in die Nitrate überzuführen. Nach abermaligem Aufnehmen des Rückstandes mit Salpetersäure und Wasser wird diese Kieselsäure abfiltriert: Die beiden Filter, die die gesamte Kieselsäure enthalten, werden in einem Platintiegel gemeinsam verascht und die Kieselsäure wie üblich mit Flußsäure unter Zugabe von etwas Schwefelsäure entfernt. Die überschüssige Schwefelsäure wird durch schwaches Glühen (bis höchstens zur dunklen Rotglut) vertrieben und die zurückbleibenden Oxyde mehrmals mit heißer Salpetersäure (1:1) ausgezogen, um eingeschlossenes Uran und Blei in Lösung zu bringen. Da es nicht ganz ausgeschlossen ist, daß sich in den geringen Mengen unlöslicher Oxyde unter Umständen noch Spuren von Thorium befinden, werden die Oxyde erst später (siehe S. 288) durch Pyrosulfataufschluß aus dem Tiegel entfernt. Die eben erwähnte, möglicherweise Spuren von Uran und Blei enthaltende, salpetersaure Lösung wird mit der Hauptmenge der Nitrate vereinigt, weitgehend eingedampft, schließlich in ein 25-ccm-Becherglaschen gebracht und darin bis auf etwa 2 ccm eingeengt. Die Lösung hat bei dieser Konzentration bereits Sirupkonsistenz erlangt, auch tritt gelegentlich in nicht unbeträchtlichem Ausmaße Hydrolyse auf, die man durch vorsichtige Zugabe von etwas Salpetersäure zum größten Teil wieder rückgängig macht. Allerdings soll der *Zusatz von freier Säure, wenn irgend tunlich, besser vermieden* werden. Selbstverständlich kann man, wenn man Wert auf eine Bestimmung des Kieselsäuregehaltes legt, diesen durch Differenzwägung des Platintiegels vor und nach dem Abrauchen mit Flußsäure ermitteln.[1] In diesem Falle raucht man noch vor dem Behandeln mit Flußsäure die Gangart mit etwas Schwefelsäure ab, glüht hierauf und legt nach dem Wägen dieses Gewicht der Differenzwägung zugrunde.

[1] Das von der Kieselsäure gegebenenfalls okkludierte Blei muß dann allerdings noch vor dem Abrauchen mit Flußsäure mit Hilfe von Ammoniumacetat extrahiert werden, damit nicht später das Bleisulfat der hohen Glühtemperatur ausgesetzt wird, die in diesem Fall erforderlich ist.

B. Bestimmung des Urans.[1]

Die sirupöse Lösung der Nitrate wird nun mittels einer wäßrigen, kalt gesättigten (etwa 60%igen) Lösung von Ammoniumnitrat aus dem Bechergläschen vorsichtig in den Extraktor gespült, wozu 5 bis 7 ccm gut ausreichen müssen. Sollte durch ungeschicktes Arbeiten das Volumen zu groß werden, so stört das nicht allzuviel, da das benutzte Gerät einen Fassungsraum von etwa 10 ccm besitzt.

Man setzt nun die Extraktion mit Äther in Gang: Nach einiger Zeit pflegt infolge der Abkühlung Ammoniumnitrat in der wäßrigen Phase auszufallen, worauf man dann so viel Wasser zusetzt, bis sich das Ammoniumnitrat eben wieder auflöst; dazu sind im allgemeinen nur einige Tropfen bis höchstens einige Zehntelkubikzentimeter Wasser nötig. Nun wird die Extraktion bei auf dem Kühler aufgesetztem Chlorcalciumröhrchen 2 Stunden in Gang gehalten.

Nach Ablauf dieser Zeit läßt man das Kühlwasser ausfließen und stellt die Heizung ab. Das Wasserbad bleibt so lange noch warm, bis der meiste Äther aus dem Extraktor durch den nicht gekühlten Kühler verdampft ist. Nun nimmt man das Kölbchen mit dem Extrakt, der das gesamte Uran enthält, ab und setzt dem Inhalt etwas Wasser und tropfenweise so viel Ammoniak zu, bis eine bleibende Fällung von Ammoniumuranat entsteht. Es empfiehlt sich, den Ammoniak zu verdünnen, da sonst unter Umständen Verluste durch Spritzen eintreten können, weil der Äther meist viel freie Salpetersäure gelöst enthält, mit der der Amoniak ziemlich heftig reagiert. Aus diesem Grunde ist auch die Menge des zur Neutralisation nötigen Ammoniaks oft eine recht beträchtliche. Das Kölbchen wird nun in eine entsprechend große Absaugeapparatur[2] eingesetzt und der Äther im Vakuum fortgesaugt, wobei einige Vorsicht angebracht ist. Sollte sich gegen Ende dieser Operation der Niederschlag wieder lösen, so muß nochmals Ammoniak zugefügt werden.

Hat man richtig gearbeitet, so ist jetzt das Volumen so gering, daß es nicht mehr als 2 bis 3 ccm beträgt. Man setzt nun gerade soviel Salpetersäure zu, daß alles Ammoniumuranat in Lösung geht. Sollte das Volumen jetzt 3 ccm überschreiten, so muß die Flüssigkeit wieder eingeengt werden, worauf man sie neuerlich in den Extraktor bringt, mit der kalt gesättigten Ammoniumnitratlösung auf 7 ccm auffüllt und die Extraktion in der gleichen Weise wie beim erstenmal ausführt. Ist man mit diesen Operationen noch nicht vertraut, so ist es zweckmäßig, die ammoniakalische Flüssigkeit samt dem Niederschlag auf dem Wasserbad ganz einzudampfen,

---

[1] Die theoretische Begründung dieses Verfahrens wird an anderer Stelle gegeben werden.

[2] *E. Kroupa*, Mikrochem. 27, 167 (1939). — Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, Anorganische Mikrogewichtsanalyse. Wien 1940. S. 80, Abb. 33.

den Rückstand mit 1 bis 3 Tropfen Salpetersäure (1:1) zu lösen und diese Uranylnitratlösung wie beschrieben in den Extraktor zu bringen.

Nach Beendigung der zweiten Extraktion werden die beiden extrahierten (uranfreien) wäßrigen Lösungen vereinigt, eingedampft und der Rückstand mit „verkehrtem Königswasser" bis zur völligen Zerstörung der Ammoniumsalze behandelt, wobei das Becherglas selbstverständlich bedeckt bleiben muß, damit bei der stürmischen Zersetzung der Ammoniumsalze keine Verluste entstehen.[1] Die zurückbleibende Lösung enthält alles Blei und Thorium.[2] Sie wird für die spätere Weiterverarbeitung aufbewahrt.

Der zweite ätherische Extrakt, der alles Uran in praktisch völlig reiner Form enthält, wird wie beim erstenmal — diesmal vollständig (siehe oben) — eingedampft und der Rückstand mit 1 Tropfen Salpetersäure und etwas Wasser aufgenommen. Die Uranlösung wird nun quantitativ in einen Jenaer Mikrofilterbecher übergesaugt, wobei das Endvolumen 2 ccm nicht überschreiten darf. Nun wird tropfenweise Ammoniak (1:1) bis zur bleibenden Trübung zugesetzt und diese mit 1 Tropfen Essigsäure wieder aufgelöst. Hierauf fügt man 0,5 ccm einer 50%igen, annähernd neutralen Ammoniumacetatlösung hinzu und erwärmt 5 Minuten im Wasserbad. Nun versetzt man mit dem Dreifachen der theoretisch zur Fällung notwendigen Menge 4%iger Oxinacetatlösung (8%ig an Essigsäure) und stumpft die freie Essigsäure durch Zugabe von 2 Tropfen Ammoniak (1:1) für jeden halben Kubikzentimeter des Fällungsmittels ab. Den Niederschlag läßt man sodann auf dem Wasserbad 5 Minuten sich absetzen und die Lösung noch mindestens eine Viertelstunde lang abkühlen. Man filtriert hierauf, wäscht dreimal mit heißem Wasser nach und trocknet bei 140°. Nach dem Erkalten wird der Filterbecher mit dem Uranyloxychinolat gewogen und die Trocknung bis zur Gewichtskonstanz fortgesetzt.

C. Bestimmung des Bleies.

Die oben (diese Seite) erwähnte, das Blei und das Thorium enthaltende Lösung wird nach Zerstörung der Ammoniumsalze mit Königswasser und darauffolgendem Überspülen in ein 250-ccm-Becherglas eingedampft, der Rückstand dreimal mit Salzsäure (1:1) abgeraucht, zunächst mit 1 ccm Salzsäure ($D = 1{,}19$) und dann mit 100 ccm Wasser aufgenommen. Die Lösung wird sodann zum Sieden erhitzt, worauf man bis zum Erkalten

[1] Aus diesem Grunde sollen zu diesem Zweck auch nur Bechergläser von 800 bis 1000 ccm Fassungsraum (hohe Form) Verwendung finden.

[2] Nach Vereinigung mit der salpetersauren Lösung, die beim Ausziehen des Abrauchrückstandes der Gangart mit Salpetersäure erhalten worden ist (bzw. auch der salpetersauren Lösung des Eindampfrückstandes der Ammoniumacetatlösung, mit der die Kieselsäure ausgelaugt wurde).

Schwefelwasserstoff einleitet. Da infolge der Anwesenheit von Eisen(III)-chlorid Schwefel — nebenbei auch etwas Platin, das aus dem Material des zum Aufschluß verwendeten Tiegels stammt — ausfällt, erscheint die Fällung nicht schwarz, sondern schmutzigweiß.

Der Niederschlag wird mit Hilfe eines Porzellanfilterstäbchens filtriert[1] und 3- bis 4mal mit je 1 ccm kalt gesättigtem Schwefelwasserstoffwasser, das auf je 100 ccm mit 0,5 ccm konz. Salzsäure versetzt worden ist, und anschließend mehrmals mit wenig ammoniak- und ammoniumsulfidhaltigem Wasser[2] zwecks Entfernung von Molybdän gewaschen. Diese Filtration verläuft ziemlich langwierig.

Das Filtrat, das das Thorium enthält, wird eingedampft und zur Weiterverarbeitung aufbewahrt. Der filtrierte Niederschlag wird im Becherglas samt dem Filterstäbchen so lange auf dem Wasserbad mit „verkehrtem Königswasser" digeriert, bis alles in Lösung gegangen, bzw. der gesamte sich dabei abscheidende Schwefel eine rein weiße Farbe angenommen hat. Nun wird noch viermal mit Salzsäure (1:1) abgeraucht, was nur wenig Zeit in Anspruch nimmt, da ja nur sehr wenig Salze vorliegen.

Nach völligem Eindampfen nimmt man mit 0,4 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm heißem Wasser auf und leitet wieder bis zum Erkalten Schwefelwasserstoff ein. Diesmal fällt das Bleisulfid bereits sehr deutlich als feiner schwarz gefärbter Niederschlag erkennbar aus; auch ist die Fällung schon viel leichter filtrierbar. Man wäscht in der gleichen Weise, wie bei der ersten Filtration beschrieben worden ist. Da das Filtrat unter Umständen noch etwas Thorium enthalten könnte, wird es mit der die Hauptmenge des Thoriums enthaltenden Lösung vereinigt; die vereinigten Lösungen werden wieder eingedampft (Weiterverarbeitung s. S. 288).

Der Sulfidniederschlag wird wie beim erstenmal in Lösung gebracht und die Flüssigkeit zur Trockne eingedampft. Der Rückstand wird sechsmal mit Salpetersäure (1:1) abgeraucht, was wieder nicht allzu lange dauert, da die Menge von Bleichlorid, die in Nitrat übergeführt werden muß, sehr geringfügig ist, so daß man jedesmal mit sehr wenig Salpetersäure das Auslangen findet.

Nun nimmt man mit 0,5 bis 1 ccm konz. Salpetersäure und einigen Kubikzentimetern heißem Wasser auf und saugt die Flüssigkeit durch ein Porzellanfilterstäbchen in ein Bechergläschen (25 ccm Fassungsraum) über. Das große Becherglas wäscht man zweimal mit je einigen Kubikzentimetern 25%iger ammoniakalischer Ammoniumacetatlösung aus und

---

[1] *E. Kroupa*, a. a. O.

[2] Gelbes Ammoniumsulfid wird mit 2,5%igem Ammoniak etwa auf das Doppelte verdünnt.

saugt diese durch das gleiche Filterstäbchen in einen zusammen mit einem Platinfilterstäbchen gewogenen Platintiegel. Die Lösung wird nun im Tiegel völlig eingedampft, wobei das Ammoniumacetat zerstört wird, und schließlich nach Zugabe von etwas Salpetersäure die Hauptmenge des Bleinitrats aus dem Bechergläschen unmittelbar in den Platintiegel übergesaugt, worauf man das Blei mikroanalytisch als Sulfat bestimmt.[1]

Die weitere Reinigung des Bleisulfats erfolgt im wesentlichen in der schon mehrfach an anderer Stelle beschriebenen Weise,[2] doch wird das Bleisulfid jedesmal nach dem Waschen mit Schwefelwasserstoffwasser auch noch einige Male mit ammoniakalischem, ammoniumsulfidhaltigem Wasser gewaschen.

Vom endgültigen Wert ist nun noch der „Blindbleiwert" abzuziehen. Bei dieser Blindbestimmung arbeitet man mit den normalerweise zur Anwendung kommenden Reagenzien in der gleichen Menge; dies ist unerläßlich, da besonders die Schwefelsäure wie auch das Ammoniumacetat geringste Bleimengen enthalten. Es ist daher zweckmäßig, je eine bestimmte Packung Schwefelsäure, Salpetersäure, Salzsäure und Ammoniumacetat lediglich für die Analyse radioaktiver Minerale zu verwenden, falls man öfter derartige Analysen auszuführen hat. Bei den von uns verwendeten Reagenzien betrug der Blindwert etwa 50 γ für die in der beschriebenen Weise ausgeführte Bleibestimmung.

D. Bestimmung des Thoriums.

Der Eindampfrückstand der salzsauren, das Thorium enthaltenden Lösung[3] (s. S. 287) wird ungeachtet des gegebenenfalls abgeschiedenen Schwefels mit 5 ccm konz. Salzsäure und 50 ccm Wasser aufgenommen und zum Sieden erhitzt. Hierauf fügt man 100 ccm einer kalt gesättigten Oxalsäurelösung zu, die gleichfalls zum Sieden erhitzt worden ist. Es fällt die erste Fraktion der seltenen Erden und mit ihr wohl auch schon alles Thorium aus. Nachdem man die Fällung noch 3 Stunden auf dem siedenden Wasserbad weiter erwärmt hat, läßt man sie über Nacht sich

---

[1] Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, a. a. O., S. 150.

[2] *E. Kroupa* und *F. Hecht*, a. a. O., S. 185. — *F. Hecht* und *F. Korkisch*, a. a. O., S. 56. — *F. Hecht* und *J. Donau*, a. a. O., S. 336.

[3] Der in dem auf S. 284 erwähnten Platintiegel enthaltene Rückstand wird mit wenig Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Der Schmelzkuchen wird im Tiegel mit heißer Salpetersäure (1:1) behandelt; nach Auflösen fügt man Ammoniak bis zum starken Vorwalten des Ammoniakgeruches zu, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn mit 10%iger, deutlich ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung, löst ihn hierauf in verdünnter heißer Salzsäure, wiederholt die Fällung mit Ammoniak, filtriert den Niederschlag, wäscht ihn mit 10%iger, deutlich ammoniakalischer Ammoniumchloridlösung gut aus, löst ihn schließlich in verdünnter heißer Salzsäure und fügt die Flüssigkeit zu der die Hauptmenge des Thoriums enthaltenden Lösung.

absetzen und filtriert den Niederschlag am nächsten Tag unter Anwendung eines Blaubandfilters (seltene Erden I + Thorium). Als Waschflüssigkeit dient eine kalt gesättigte Oxalsäurelösung, die mit Wasser aufs Dreifache verdünnt und siedend heiß angewendet wird.

Nunmehr neutralisiert man mit Ammoniak gegen Lackmus und säuert mit Salzsäure ganz schwach wieder an. Die jetzt ausfallende zweite Fraktion der seltenen Erden, die in der Regel thoriumfrei ist, wird nun ebenso wie die erste Fraktion 3 Stunden lang auf dem Wasserbad erhitzt und dann über Nacht stehen gelassen.

Der Niederschlag wird wieder unter Benützung eines Blaubandfilters filtriert (seltene Erden II) und mit einer aufs Dreifache verdünnten Mischung von 1 Teil kalt gesättigter Oxalsäure und 1 Teil kalt gesättigter Ammoniumoxalatlösung *heiß* gewaschen. Das Filtrat wird verworfen.

Die beiden Filter mit den Oxalatniederschlägen werden nun in einem Platintiegel verascht und die Oxalate zu Oxyden verglüht. Um dies mit Sicherheit zu erreichen, glüht man etwa $1^1/_2$ Stunden lang im elektrischen Ofen bei etwa 1000°. Die geglühten Oxyde werden sodann mit Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Um beim Aufschluß Verluste, die gegebenenfalls durch Überkriechen der Schmelze auftreten können, mit Sicherheit zu vermeiden, bringt man den Platintiegel in ein völlig sauberes Porzellan- oder Tondreieck, während der das Dreieck tragende Dreifuß auf einer gut gereinigten Glasplatte steht. Zum Erhitzen bedient man sich eines Teclubrenners aus Berliner Porzellan; sollte nun die Schmelze tatsächlich überkriechen und — in Ausnahmefällen — sogar abtropfen, so lassen sich die erstarrten Tropfen der Schmelze mühelos und völlig verlustfrei von den glasierten Porzellangeräten abheben und gehen so für die Analyse nicht verloren. Bei vorsichtigem Arbeiten lassen sich solche Zwischenfälle jedoch durchaus vermeiden.

Nach unseren Erfahrungen ist es nicht ratsam, den Tiegel mit der Schmelze in kaltem Wasser „abzuschrecken", da sich der Schmelzkuchen dann nicht leichter, sondern eher schwerer aus dem Tiegel herauslösen läßt. Vielmehr wird der Tiegel langsam erkalten gelassen und dann samt Inhalt einige Minuten in kochendes, stark salpetersaures Wasser gebracht, worauf man ihn nach äußerlichem Abspülen herausnimmt. Der Schmelzkuchen läßt sich nun durch vorsichtiges Pressen der Tiegelwände mühelos von der Wandung ablösen und in das Becherglas zurückbringen. Hierauf erwärmt man die Lösung mit dem noch ungelösten Schmelzkuchen so lange auf dem Wasserbad, bis alles in Lösung gegangen ist. Sollten kleine Mengen von Oxyden ungelöst bleiben, so werden sie filtriert, geglüht und nochmals mit ganz wenig Kaliumpyrosulfat aufgeschlossen. Sodann fällt man mit Ammoniak in starkem Überschuß, wobei die Hydroxyde als schleimiges Gel ausfallen, das sich selbst bei Anwendung von kohlendioxydfreiem Ammoniak nicht einwandfrei

filtrieren läßt (s. S. 282). Wir setzen daher der Fällung, die bei der hier beschriebenen Arbeitsweise ohne weiteres mit gewöhnlichem analysenreinem Ammoniak vorgenommen werden darf, bei einem Gesamtvolumen von 200 bis 300 ccm etwa 20 ccm 3%iges Wasserstoffperoxyd zu, wodurch die Hydroxyde in die Peroxydhydrate übergeführt werden, die sich leicht und schnell mittels Schwarzbandfilters filtrieren lassen. Beim ersten Aufgießen der Flüssigkeit auf das Filter muß vorsichtig vorgegangen werden, da dabei eine ziemlich kräftige Sauerstoffentwicklung eintritt, die unter Umständen geringe Verluste verursachen könnte. Den Niederschlag wäscht man mit heißer, stark ammoniakalischer 10%iger Ammoniumnitratlösung, die mit etwas Wasserstoffperoxyd versetzt worden ist.

Nun wird das Filter mit einem Uhrglas bedeckt und der Niederschlag mit warmer Salpetersäure (1:1) durch das Filter gelöst. Das Uhrglas ist wegen der jetzt reichlichen Sauerstoffentwicklung zum Schutze gegen Verspritzen nötig, was aber gegenüber der Fällung *ohne* Wasserstoffperoxyd keine Erschwerung darstellt, weil auch beim Lösen der *Hydroxyde* ein Uhrglas aufgesetzt werden muß, da auch diese infolge Carbonatgehaltes beim Versetzen mit Säure stark Kohlendioxyd entwickeln.

Die Peroxydhydrate gehen schnell und leicht in Lösung, was, wie schon erwähnt, einen bedeutenden Vorteil gegenüber der Hydroxydfällung darstellt. Es ist nicht zu befürchten, daß ein Teil des Niederschlages ungelöst auf dem Filter zurückbleibt. Man kann daher das Filter nach gründlichem Waschen mit heißer verdünnter Salpetersäure und heißem Wasser verwerfen.

Die Ammoniakfällung unter Zugabe von Wasserstoffperoxyd wird noch ein zweitesmal in der gleichen Weise wie beim erstenmal wiederholt, damit der Niederschlag völlig von Sulfat befreit wird. Eine dritte Umfällung erwies sich als überflüssig; schon nach doppelter Umfällung war die Lösung praktisch immer schwefelsäurefrei.

Der bei der zweiten Fällung erhaltene Niederschlag wird abermals in Salpetersäure gelöst, die Flüssigkeit hierauf zwecks Entfernung des überschüssigen Wasserstoffperoxyds einige Minuten lang im bedeckten Becherglas gekocht und sodann zur Trockne eingedampft. Um nun die freie Salpetersäure gänzlich zu entfernen, nimmt man den Rückstand noch fünfmal mit wenig heißem Wasser auf und dampft die Lösung jedesmal wieder ein. Den Rückstand nimmt man mit 100 ccm einer 10%igen Ammoniumnitratlösung auf (eine geringe Hydrolyse stört nicht). Die auf etwa 80° erwärmte Lösung wird mit 30 ccm einer frisch bereiteten 3%igen Wasserstoffperoxydlösung versetzt. Die rasch entstehende Fällung von Thoriumperoxydhydrat wird unter Verwendung eines Blaubandfilters filtriert und mit heißer 10%iger Ammoniumnitratlösung gewaschen. Der Niederschlag ist bekanntlich stets mit Spuren von Cer

verunreinigt und sieht daher orangefarben aus. Er wird in Salpetersäure (1:1) gelöst[1] und eingedampft.

Nach fünfmaligem Eindampfen mit je 1 bis 2 ccm Wasser wird die Fällung mit Wasserstoffperoxyd in der beschriebenen Weise wiederholt. Der Niederschlag ist immer noch durch Spuren Cer etwas gelblich verfärbt. Es ist daher noch eine dritte Umfällung erforderlich, nach der allerdings gemäß den Erfahrungen sämtlicher Autoren, die sich mit dieser Trennung befaßt haben, das Thorium meist schon als praktisch cerfrei angesehen werden kann, obwohl die leicht gelbliche, von Spuren der Cerverbindung herrührende Färbung des Niederschlages auf dem Filter immer noch wahrnehmbar ist. Freilich darf die Färbung nur mehr hauchartig aussehen, sonst ist es in der Tat ratsam, noch eine vierte Fällung auszuführen. Diesen Fall konnten wir aber nur ein einziges Mal beobachten. Man darf annehmen, daß bei richtigem Arbeiten drei Fällungen ausreichend sind. Der letzte Niederschlag wird nach dem Verfahren von *E. Knoupa* und *F. Hecht* nicht unmittelbar verascht, da hierbei Verluste durch starkes Verstauben eintreten würden. Vielmehr löst man den Niederschlag in verdünnter heißer Salpetersäure und fällt das Thorium mit kohlendioxydfreiem Ammoniak als Hydroxyd aus. Dieses wird filtriert, mit warmer 5%iger, ammoniakalischer Ammoniumnitratlösung gewaschen und zu Oxyd geglüht. Zwecks Entfernung kleiner, aus dem Becherglasmaterial stammender Kieselsäuremengen wird der geglühte Niederschlag noch mit einigen Kubikzentimetern rückstandsfreier Flußsäure und wenigen Tropfen Schwefelsäure abgeraucht. Man bedient sich dabei zweckmäßig eines elektrischen Luftbades[2] oder eines Aluminiumblockes mit einer Bohrung, in die der Platintiegel hineinpaßt.

In einem einzigen Fall unterlief es uns, daß das geglühte Thoriumoxyd schwarz gefärbt war. Wir führten dies zutreffenderweise auf eine Verunreinigung mit Platin, die aus dem für den Aufschluß verwendeten Platintiegel stammte, zurück und schlossen das Thoriumoxyd nochmals mit Kaliumpyrosulfat auf. Nach Filtration der salpetersauren Lösung des Aufschlusses, Fällung des Thoriums mit Wasserstoffperoxyd (nach vorangehender Fällung als Hydroxyd) und endgültiger Fällung als Hydroxyd erwies sich die Verunreingung des Niederschlages mit Platin als beseitigt.

E. Allgemeine Bemerkungen zu der beschriebenen Analysenmethode.

Gegenüber dem früheren Verfahren von *E. Knoupa* und *F. Hecht* liegt die bedeutendste Verbesserung in der Anwendung der Extraktions-

[1] Der Trichter ist dabei mit einem Uhrglas bedeckt zu halten.

[2] *F. Hecht*, Mikrochim. Acta (Wien) **3**, 129 (1938). — Vgl. *F. Hecht* und *J. Donau*, s. a. O., S. 104, 114.

methode für das Uran. Die Uranbestimmung, die bisher stets mit nicht vernachlässigbaren Minusfehlern verbunden war, ist nach dem hier beschriebenen Vorgehen auch dann, wenn das Uran nur in sehr kleinen Prozentgehalten anwesend ist, mit großer Sicherheit ausführbar; die Fehler liegen in sehr engen Grenzen (bei einer zu bestimmenden Uranmenge von weniger als 2 mg betragen sie äußerstenfalls — 100 γ, bei größeren Uranmengen ergaben sich bei unseren Bestimmungen sogar nur Fehlbeträge bis zu höchstens — 30 γ). Allerdings ist die angegebene Analysenvorschrift peinlichst einzuhalten.

Die Bestimmung des Bleies ist die schwierigste der ganzen Analyse. Zu ihrer Ausführung sind nach wie vor größte Sorgfalt und ein nicht unbeträchtliches Maß an Übung in der Technik der Mikroanalyse erforderlich.

Mit großer Sicherheit läßt sich indessen die Thoriumbestimmung[1] ausführen; man erhält bei genauem Einhalten der Arbeitsvorschrift auch ohne besondere Übung sehr brauchbare Ergebnisse. Durch die Einführung der Ammoniakfällung bei gleichzeitiger Zugabe von Wasserstoffperoxyd fallen etwaige Schwierigkeiten fort, die sich bei der Filtration der Niederschläge der seltenen Erden und des Thoriums ergeben könnten.

III. Beleganalysen.

Die Beleganalysen wurden an Mischungen bekannten Gehaltes vorgenommen, die in ihrer Zusammensetzung den natürlich vorkommenden Allaniten entsprachen. Für die Herstellung dieser „künstlichen Allanite" dienten ganz analog wie bei den von *E. Kroupa* und *F. Hecht* ausgeführten Untersuchungen Lösungen bekannten Gehaltes, und zwar Chloride und Nitrate. Die Chloride wurden durch öfteres Abrauchen des Gemisches mit Salpetersäure in die Nitrate übergeführt. Lediglich Titan, das als Sulfat vorlag, wurde erst über das Hydroxyd in das Chlorid umgewandelt.

Bei den beiden ersten Analysen (Tabellen I und II) wurde auf den Zusatz von Kieselsäure verzichtet, ebenso auf die Beifügung von Molybdän, Vanadin und einigen anderen, nur in geringen Prozentgehalten vorkommenden Elementen. Die Nitratmischung entsprach infolge des Fehlens der Kieselsäure etwa dem Analysenstadium eines Minerals nach Abrauchen mit Flußsäure und Salpetersäure.[2] Ein gewisser Unterschied bestand jedoch darin, daß ein mit Flußsäure und Salpetersäure abgerauchter wirklicher Allanit zweifellos noch Fluoride enthält. Wie von *F. Hecht* und *E. Böhm* bei einer noch nicht veröffentlichten Untersuchung von mit Uran gefärbten Gläsern bzw. analog zusammengesetzten Mischungen

[1] Diese erfolgt nach rein *makroanalytischer* Arbeitsweise.
[2] S. *E. Kroupa* und *F. Hecht*, a. a. O.

Tabelle I.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	1,925	$0,19_3$	1,897	$0,19_0$
(Pb)	(1,787)	$(0,17_9)$	(1,761)	$(0,17_6)$
ThO_2	42,40	$4,24_0$	42,39	$4,23_9$
(Th)	(37,26)	$(3,72_6)$	(37,25)	$(3,72_5)$
U_3O_8	5,757	$0,57_6$	5,764	$0,57_6$
(U)	(4,882)	$(0,48_8)$	(4,888)	$(0,48_9)$
Al_2O_3	204,8	20,48	—	—
Fe_2O_3	165,3	16,53	—	—
CeO_2	154,0	15,40	—	—
TiO_2	7,7	0,77	—	—
ZrO_2	3,5	0,35	—	—
MnO	3,0	0,30	—	—
ZnO	1,8	0,18	—	—
MgO	12,2	1,22	—	—
CaO	110,7	11,07	—	—
$\frac{Pb}{U + 0,36 \cdot Th}$	$0,097_8$		$0,096_2$	

Tabelle II.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	1,925	$0,19_3$	—[1]	—[1]
(Pb)	(1,787)	$(0,17_9)$	—[1]	—[1]
ThO_2	42,40	$4,24_0$	42,42	$4,24_2$
(Th)	(37,26)	$(3,72_6)$	(37,28)	$(3,72_8)$
U_3O_8	5,757	$0,57_6$	5,739	$0,57_4$
(U)	(4,882)	$(0,48_8)$	(4,867)	$(0,48_7)$
Al_2O_3	204,8	20,48	—	—
Fe_2O_3	165,3	16,53	—	—
CeO_2	154,0	15,40	—	—
TiO_2	7,7	0,77	—	—
ZrO_2	3,5	0,35	—	—
MnO	3,0	0,30	—	—
ZnO	1,8	0,18	—	—
MgO	12,2	1,22	—	—
CaO	110,7	11,07	—	—
$\frac{Pb}{U + 0,36 \cdot Th}$	$0,097_8$		—	

festgestellt werden konnte, verhindert die Anwesenheit von Fluoriden die Extrahierbarkeit des Uranylnitrats mit Äther. Darauf wurde bei

[1] Infolge eines technischen Fehlers des dem elektrischen Ofen vorgeschalteten Widerstandes wurde bei dieser Analyse das Bleisulfat zu stark geglüht, so daß der Bleiwert um fast 0,3 mg zu niedrig ausfiel und im Rahmen der Beleganalysen nicht gewertet werden konnte.

den Analysen Nr. 3 und Nr. 4 (Tabellen III und IV) Rücksicht genommen. Zu den Tabellen Nr. I und II ist weiter zu bemerken, daß der Prozentberechnung aus rechnerischen Gründen die Annahme einer Mineraleinwaage von genau 1 g zugrunde liegt, daß also die als ursprünglich anwesend angenommene Kieselsäuremenge sich mit den übrigen Bestandteilen gerade auf 1 g ergänzt.

Tabelle III.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	1,203	$0{,}10_4$	1,145	$0{,}09_9$
(Pb)	(1,117)	$(0{,}09_6)$	(1,064)	$(0{,}09_2)$
ThO_2	12,71	$1{,}09_7$	13,30	$1{,}14_8$
(Th)	(11,17)	$(0{,}96_4)$	(11,69)	$(1{,}00_9)$
U_3O_8	1,727	$0{,}14_9$	1,663	$0{,}14_4$
(U)	(1,464)	$(0{,}12_6)$	(1,410)	$(0{,}12_2)$
Al_2O_3	204,8	17,68	—	—
Cr_2O_3	1,6	0,14	—	—
Fe_2O_3	198,8	17,16	—	—
CeO_2	154,0	19,65	—	—
Yttererden	73,7			
ZrO_2	4,4	0,38	—	—
MnO	3,0	0,26	—	—
ZnO	1,8	0,16	—	—
MgO	12,2	1,05	—	—
CaO	138,5	11,96	—	—
SrO	1,0	0,09	—	—
BaO	1,4	0,12	—	—
SiO_2	340,0	29,35	—	—
TiO_2	5,7	0,49	—	—
V_2O_5	1,0	0,09	—	—
MoO_3	1,0	0,09	—	—
Summe	1158,5	100,02	—	—
$\frac{Pb}{U + 0{,}36 \cdot Th}$		$0{,}203_0$		$0{,}189_7$

Bei den Analysen Nr. 3 und 4 wurden auch Kieselsäure, Strontium, Barium, ein Gemisch von Yttererden, das aus natürlichen Mineralen der seltenen Erden (Xenotim) stammte und uns vor einigen Jahren vom Wiener Institut für Radiumforschung zur Verfügung gestellt worden war, ferner Chrom, Molybdän und Vanadin zugesetzt. Die Kieselsäure wurde in Form von Natriumsilikat ($Na_2Si_2O_5 \cdot 2\,H_2O$ von Merck) zugefügt. Da die Zusammensetzung dieses Präparates nicht genau der Formel entsprach, wurde bei den beiden Analysen die Kieselsäure bestimmt — was ja bei Silikaten mit recht großer Genauigkeit erfolgen kann —

und der jeweils gefundene Wert *gleich der eingewogenen Menge* gesetzt, um die Berechnung der Prozentgehalte der einzelnen Bestandteile, bezogen auf die Gesamteinwaage, zu ermöglichen. Dieser Berechnung wurden wie bei den beiden ersten Analysen (Nr. 1 und 2) die einzelnen Elemente in Form ihrer Oxyde zugrunde gelegt; nur das im Natriumsilikat enthaltene Na_2O wurde als unwesentlich und auch nicht den wahren Verhältnissen bei natürlichen Allaniten entsprechend[1] *nicht* in die Berechnung der Gesamteinwaage einbezogen. Die Lösungen von Kaliumchromat,[2] Ammoniummolybdat und Ammoniummetavanadat wurden durch doppeltes Eindampfen mit Alkohol-Salzsäure reduziert. Die Chloride wurden dann dem Gesamtgemisch zugefügt; aus diesem wurde durch mehrmaliges Abrauchen mit Salpetersäure die Salzsäure entfernt.

Tabelle IV.

	Angewendet		Gefunden	
	mg	%	mg	%
PbO	1,203	$0,10_0$	1,158	$0,09_7$
(Pb)	(1,117)	$(0,09_3)$	(1,075)	$(0,09_0)$
ThO_2	12,71	$1,06_2$	12,89	1,077
(Th)	(11,17)	$(0,93_4)$	(11,33)	$(0,94_7)$
U_3O_8	1,727	$0,14_4$	1,703	$0,14_2$
(U)	(1,464)	$(0,12_2)$	(1,444)	$(0,12_1)$
Al_2O_3	204,8	17,12	—	—
Cr_2O_3	1,6	0,13	—	—
Fe_2O_3	198,8	16,62	—	—
CeO_2	154,0	19,03	—	—
Yttererden	73,7			
ZrO_2	4,4	0,37	—	—
MnO	3,0	0,25	—	—
ZnO	1,8	0,15	—	—
MgO	12,2	1,02	—	—
CaO	138,5	11,58	—	—
SrO	1,0	0,08	—	—
BaO	1,4	0,12	—	—
SiO_2	378,0	31,59	—	—
TiO_2	5,7	0,48	—	—
V_2O_5	1,0	0,08	—	—
MoO_3	1,0	0,08	—	—
Summe	1196,5	100,01	—	—
$\frac{Pb}{U + 0,36 \cdot Th}$		$0,203_1$		$0,194_8$

[1] Der geringe tatsächliche Natrium- und Kaliumgehalt natürlicher Allanite kann hier außer acht bleiben.

[2] Der Einfachheit halber wurde auch die im Kaliumchromat enthaltene geringe K_2O-Menge bei der Berechnung der Einwaage vernachlässigt (vgl. auch Fußnote 1).

Die Ergebnisse der vier Beleganalysen — besonders Nr. 3 und 4 — zeigen, daß das Verfahren selbst bei sehr kompliziert zusammengesetzten Allaniten zu Ergebnissen führt, die voll befriedigen; der Bleiwert scheint sich stets ein wenig niedriger[1] als der tatsächliche Bleigehalt zu ergeben, was dadurch erklärlich ist, daß das Blei bis zur Gewichtskonstanz des Sulfats mehrfach umgefällt wird, also praktisch völlig rein ist; der Bleiwert wird daher wohl *kaum je zu hoch* ausfallen.

Für genaue geologische Zeitmessungen ist naturgemäß die Forderung aufzustellen, daß von jedem Mineral stets zwei oder besser drei Beleganalysen ausgeführt und die Ergebnisse gemittelt werden.

Es darf erwartet werden, daß durch eine entsprechende Abänderung der Arbeitsweise auch die genaue Bestimmung der drei Elemente in anderen Mineralen der seltenen Erden, vor allem in Monaziten, möglich sein wird, wofür bereits Vorversuche vorliegen.

Zusammenfassung.

Es wird ein Verfahren beschrieben, das eine so verläßliche Bestimmung des Bleies, Thoriums und Urans in Allaniten ermöglicht, wie sie für eine geologische Zeitmessung nach der „Bleimethode" erforderlich ist.

Die grundlegende Änderung der Uranbestimmungsmethode gegenüber dem früher angegebenen Vorgehen, nämlich die Ausätherung des Uranylnitrats aus ammoniumnitrathaltiger, schwach salpetersaurer Lösung, erhöht die Zuverlässigkeit der Ergebnisse bei gleichzeitiger bedeutender Zeitersparnis. Die allgemeine Anwendbarkeit dieser neuen Abtrennungsweise des Urans läßt die Annahme berechtigt erscheinen, daß die Arbeitsvorschrift nicht nur bei Allaniten, sondern auch bei anderen radioaktiven Mineralen mit Vorteil Anwendung finden kann.

Résumé *(W)*.

On décrit un procédé qui permet l'identification précise du plomb, du thorium et de l'uranium dans les allanites et qui sert à la mesure du temps géologique d'après la méthode „au plomb" (Bleimethode).

Le changement essentiel vis-à-vis du procédé ancien concernant la détermination de l'uranium (notamment l'éthérification du nitrate d'uranyle avec une solution faiblement nitrique, contenant du nitrate d'ammonium), augmente l'exactitude des résultats et diminue le temps nécessaire à l'exécution. L'emploi courant que l'on peut faire de cette nouvelle séparation de l'uranium, confirme la supposition que le mode opératoire peut être utilisé avantageusement non seulement pour les allanites, mais aussi pour d'autres minéraux radioactifs.

[1] Um einige Prozente des jeweiligen auf das Mineral bezogenen Wertes.

Aus dem medizinisch-chemischen Institut der Universität in Graz.
Direktor: Prof. Dr. *H. Lieb.*

Die acidimetrische Bestimmung des Natriums.

Von
W. Hurka.

Mit 3 Abbildungen.

(Eingelangt am 3. Oktober 1942.)

Den Anlaß zur Ausarbeitung einer Natriumbestimmung gab die Beobachtung, daß die Konzentration einer Kaliumantimoniatlösung acidimetrisch bestimmt werden kann. Obwohl gute und brauchbare Methoden vorliegen, habe ich dennoch versucht, auf dieser Basis eine neuartige acidimetrische Bestimmung auszubauen. Inwieweit dies gelungen ist, sollen die nachfolgenden Ausführungen wiedergeben.

Von den verschiedenen Natriumbestimmungen ist wohl die von *H. H. Barber* und *I. M. Kolthoff*[1] ausgearbeitete eine der besten. Das Natrium wird als Natriumuranylzinkacetat gefällt und der Niederschlag gravimetrisch, titrimetrisch oder colorimetrisch bestimmt. Sehr vorteilhaft ist das große Molekulargewicht der Fällung. Ein Milligramm Niederschlag enthält nur rund 15 γ Natrium und bei der Titration werden von 2,3 mg Natrium 8,77 ccm 0,1 n-Natronlauge verbraucht. Es entsprechen also 1 ccm 0,1 n-Natronlauge 262 γ Natrium. Auf der Uranylbasis sind dann noch andere Bestimmungen aufgebaut worden.[2] Auch das Kaliumantimoniat wurde öfter mit Erfolg zur Fällung und Bestimmung des Natriums herangezogen. Der erhaltene Niederschlag kann entweder gravimetrisch oder jodometrisch bestimmt werden. Eine Zusammenfassung der Literatur ist bei *W. Hurka*[3] angegeben. Doch muß gesagt werden, daß die Fällung als Natriumantimoniat durch die Veröffentlichung *Barbers* und *Kolthoffs* ganz in den Hintergrund gedrängt wurde.

---

[1] *H. H. Barber* und *I. M. Kolthoff*, J. Amer. chem. Soc. **50**, 1625 (1928).
[2] *K. Hinsberg* und *K. Lang*, Medizinische Chemie. Berlin u. Wien 1938.
[3] *W. Hurka*, Z. physiol. Chem. Im Druck.

Prinzip der Methode.

Eine gesättigte Kaliumantimoniatlösung, die in einer bestimmten Weise gealtert wurde, wird unter Verwendung eines Mischindikators mit 0,1 n-Salzsäure titriert. Der Endpunkt, der willkürlich auf das p_H 2,8 festgelegt wurde, muß mit dem Ionometer bestimmt werden. Bei Anwesenheit von Natriumsalzen wird eine bestimmte Menge Antimoniat in Form des unlöslichen Natriumantimoniats entfernt und bei der nachfolgenden acidimetrischen Titration ein entsprechend geringerer Salzsäureverbrauch gefunden. Aus dem Säureverbrauch läßt sich der Natriumgehalt an Hand einer Eichkurve ermitteln.

Die Kaliumantimoniatlösung.

Dem Kaliumantimoniat wird nach älterer Anschauung[1] die Formel $K_2H_2Sb_2O_7 \cdot x\,H_2O$ zugeschrieben, während diesem nach den Röntgenuntersuchungen von *N. Schrewelius*[2] die Formel $K[Sb(OH)_6]$ zukommt. Man unterscheidet zwischen einem gummiartigen und einem körnigen Salz. Doch scheint diese Differenzierung nur eine graduelle zu sein, da bei den gleichen Versuchsbedingungen sowohl das eine als auch das andere und schließlich, als dritte Abart, auch kristallisiertes Kaliumantimoniat entstehen kann. Alle Arten sind durch ihren von äußeren Bedingungen abhängigen Wassergehalt gekennzeichnet. Die kristallisierten Produkte zeigen meist den höchsten Wassergehalt, verwittern leicht und sind unbeständig. Die Löslichkeit der kristallisierten Salze ist größer als die des körnigen und des gummiartigen Salzes. Die kaltbereitete Lösung des gummiartigen Salzes liefert nach dem Eindunsten eine dem Ausgangsprodukte gleiche, körnige weiße Masse, die nach dem Trocknen über Schwefelsäure im Vakuum vier Moleküle Kristallwasser enthält. Eine heißgesättigte Lösung liefert im Gegensatz zu einer kalt hergestellten nach dem Eindunsten das gummiartige Salz. Die Lösungen des Kaliumantimoniats sind nur im alkalischen Milieu beständig, in neutraler oder in saurer Lösung sondert sich ein weißer Niederschlag ab, der zum Teil an der Glaswand haften bleibt und nach *G. Jander* und *W. Brüll*[3] aus einem Kaliumsalz der Triantimonsäure besteht. *Jander* und *Brüll* beschreiben in saurer Lösung eine Zersetzung des Antimoniats, die unter Abscheidung weißer Massen vor sich geht, die aus Triantimoniat bestehen. Ferner stimme ich mit der von den Verfassern gemachten Beobachtung überein, daß das Kaliumantimoniat eine geringe Lösungsgeschwindigkeit besitzt und erkläre dadurch teilweise die von mir gemachte Beobachtung des „Alterns".

Unter „Altern" einer Kaliumantimoniatlösung verstehe ich die Beobachtung, daß eine wäßrige Lösung, pro Volumseinheit, mit der Zeit immer mehr Milliliter 0,1 n-Salzsäure verbraucht. Bezugspunkt der Titration ist $p_H = 2{,}8$. Nach einiger Zeit stellt sich dann ein Zustand ein, bei dem die pro Milliliter Antimoniatlösung aufgenommene Säuremenge

[1] *Gmelin*, Hdb. d. anorg. Chemie, Kalium, System Nr. 22. Berlin 1938.
[2] *N. Schrewelius*, Z. anorg. allg. Chemie **238**, 241 (1938); durch Chem. Zbl. **1938 II**, 1906.
[3] *G. Jander* und *W. Brüll*, Z. anorg. all. Chem. **158**, 335 (1926).

konstant bleibt. Dieses „Altern" hängt sehr von der Qualität des verwendeten Salzes ab. Produkte ein und derselben Firma können einen ganz verschiedenen Grad der Alterung zeigen. Manche Salze werden bei verhältnismäßig niederem Säureverbrauch konstant, d. h. der Säureverbrauch ändert sich beim Stehenlassen der Lösung nur mehr unwesentlich. Der höchste Verbrauch für eine durch bloßes Stehenlassen gealterte Lösung, den ich beobachtete, betrug für 25 ml kalt gesättigter Kaliumantimoniatlösung 26,2 ml 0,1 n-Salzsäure. Die verschiedenen Alterungsgeschwindigkeiten und den verschiedenen Grad der Alterung zeigt die Abb. 1. Auf der Ordinate ist der Verbrauch an Milliliter 0,1 n-Salzsäure aufgetragen, wenn bis zu einem p_H von 2,8 titriert wird, auf der Abszisse die Zeit in Tagen. Die beiden Kurven zeigen deutlich die verschiedene Alterung. Die Kurve *A* zeigt, daß schon nach einem Tage ein verhältnismäßig hoher Anfangswert an Salzsäure vorhanden ist, der dann nur langsam steigt und bei einem Verbrauch von etwa 10 ml pro 25 ml Antimoniatlösung stehen bleibt. Die Kurve *B* hingegen läßt erkennen, daß am ersten Tage ein sehr niedriger Säureverbrauch vorhanden ist, der auch am zweiten und dritten Tage anhält. Dann steigt der Säureverbrauch sehr stark an und erreicht nach 8 Tagen den Wert von etwa 14 ml. Weitere Beobachtungen wurden an dieser Lösung nicht gemacht. Die Alterung geht, wie dies durch andere Versuche wahrscheinlich gemacht wurde, noch durch einige Tage weiter und die Lösung wird dann hinsichtlich des Säureverbrauches allmählich konstant. In der Kurve prägt sich das dadurch aus, daß sie zunächst noch etwas ansteigt, dann immer flacher wird und schließlich fast parallel mit der Abszisse verläuft. (Gestrichelter Teil von *B*.)

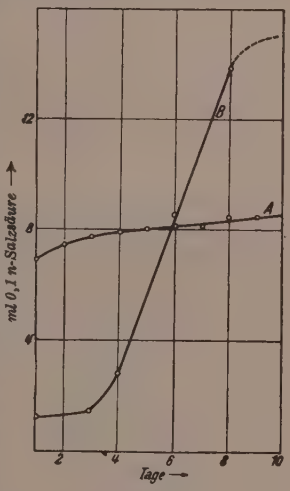

Abb. 1.

Nach *E. Buchholz* und *H. Viehweger*[1] kann die Wasserstoffionenkonzentration in Lösungen der Antimonsäure mit Hilfe der Wasserstoff- oder Chinhydronelektrode nur schlecht gemessen werden. Die Werte sind inkonstant und unreproduzierbar. Die Verfasser führen das auf die leichte Reduzierbarkeit des 5wertigen Antimons zurück. Nach meinen Untersuchungen trifft dies in dem angegebenen Maße nicht zu. Ich habe mit Chinhydron gemessen und dabei gute Werte erhalten. Es ist dabei zu

[1] *E. Buchholz* und *H. Viehweger*, Kolloid-Beih. **51**, 181 (1940).

beachten, daß die Platinelektrode öfter mit konz. Schwefelsäure gereinigt und der Tonzylinder bei der Kalomelelektrode öfter gewechselt wird. Die Reproduzierbarkeit gibt die Tabelle I wieder.

Dabei wurde so vorgegangen, daß stets zu 3 ml Antimoniatlösung solange 0,1 n-Salzsäure zugesetzt wurde, bis das p_H 2,8 erreicht war. Die Unterschiede in den verbrauchten Milliliter Säure sind ein Maß für die Reproduzierbarkeit der Messungen. Beobachtet man hie und da größere Meßfehler, so liegt das daran, daß die Versuchsbedingungen nicht immer gleich waren. Die Schnelligkeit des Säurezuflusses hat hier einen bestimmenden Einfluß. Die gute Übereinstimmung der Meßresultate untereinander gibt aber keine Aussage darüber, ob die mit der Chinhydronelektrode gemessenen Wasserstoffionenkonzentrationen den wirklich vorhandenen entsprechen. Das ist für die vorliegende Methode unbedeutend, solange die Reproduzierbarkeit der Werte eine gute ist.

Tabelle I.

Nr.	Kaliumantimoniatlösung in ml	Verbrauch an 0,1 n-HCl in ml
1	3	4,850
2	3	4,780
3	3	4,742
4	3	4,725
5	3	4,712
6	3	4,697
7	3	4,710

Die Unsicherheit der Alterung und vor allem deren Dauer bewogen mich, diese Lösungen „künstlich" altern zu lassen. Dies gelingt in einfacher Weise durch Kochen. Die Alterung ist dann innerhalb kurzer Zeit (10 Minuten) erreichbar und die Lösung kann schon am nächsten Tag verwendet werden. Will man die Alterung mit einem anderen Begriff definieren, so könnte man sagen: Bereitschaft zur Bildung von Triantimoniat. Fügt man nämlich zu einer frisch bereiteten Lösung von Kaliumantimoniat 0,1 n-Salzsäure, so geht die grüne Farbe des Indikators, den man zusetzen muß, schon nach geringem Zusatz von Salzsäure in violett über und es müssen gar keine unlöslichen weißen Massen auftreten. Je länger die Lösung steht, desto größer ist der Säureverbrauch. Es bilden sich weiße Massen und der Übergang des Indikators von grün in violett wird immer unschärfer. Dieser Farbübergang, ich vermeide hier absichtlich das Wort Farbumschlag, ist ein so langsamer und zieht sich über ein so langes Intervall hin, daß er zum Erkennen des Titrationsbeziehungspunktes nicht verwendet werden kann. Der Indikator dient lediglich als Hilfsmittel bei der Titration. Man kann mit seiner Hilfe rasch bis in die Nähe des Titrationsbeziehungspunktes kommen und titriert dann mit Hilfe eines Ionometers zu Ende. Da das Verhalten einer Kaliumantimoniatlösung gegenüber 0,1 n-Salzsäure noch nicht studiert worden ist, habe ich dies genau untersucht.

Versuchsanordnung: In ein kleines Becherglas werden 20 ml einer kalt

Tabelle II. Veränderung des p_H einer gesättigten Kaliumantimoniatlösung durch Zusatz von 0,1 n-Salzsäure.

Versuchs-Nr.	ml 0,1 n-Salzsäure	1. p_H-Messung	2. p_H-Messung	3. p_H-Messung	Temperatur in Grad	Versuchs-Nr.	ml 0,1 n-Salzsäure	1. p_H-Messung	2. p_H-Messung	3. p_H-Messung	Temperatur in Grad
1	0	8,30	—	—	21,7	46	8,57	5,45	5,45	—	22,6
2	0,17	7,95	—	—	21,7	47	8,75	5,40	5,40	—	22,6
3	0,36	7,49	—	—	21,7	48	8,90	5,35	5,35	—	—
4	0,53	7,55	7,62	7,62	22,0	49	9,05	5,30	5,30	—	22,6
5	0,74	7,53	—	—	22,6	50	9,17	5,26	5,26	—	—
6	0,99	7,35	7,45	7,46	22,0	51	9,33	5,22	5,21	—	—
7	1,15	7,37	7,37	—	22,0	52	9,48	5,20	5,20	—	—
8	1,39	7,29	7,31	7,32	22,0	53	9,60	5,15	5,15	—	—
9	1,55	7,25	7,25	—	22,1	54	9,79	5,08	5,08	—	—
10	1,75	7,19	7,20	—	22,2	55	9,95	5,05	5,02	—	22,8
11	1,91	7,17	7,17	—	22,3	56	10,12	4,99	4,99	—	22,7
12	2,19	7,06	7,16	7,16	22,3	57	10,25	4,95	4,93	4,93	—
13	2,36	7,08	7,08	—	22,3	58	10,38	4,90	4,88	4,88	—
14	2,58	6,95	6,97	7,00	22,4	59	10,53	4,85	4,83	4,83	—
15	2,74	6,96	6,96	—	22,4	60	10,66	4,80	4,80	—	—
16	2,98	6,86	6,86	—	22,5	61	10,87	4,73	4,72	—	22,8
17	3,19	6,81	6,81	—	22,5	62	11,04	4,67	4,67	—	—
18	3,40	6,84	6,85	—	22,5	63	11,15	4,65	4,65	—	—
19	3,61	6,68	6,69	—	22,5	64	11,28	4,60	4,60	—	22,7
20	3,83	6,64	6,64	—	22,1	65	11,43	4,56	4,54	4,54	22,8
21	4,05	6,57	6,60	6,60	22,4	66	11,55	4,50	4,50	—	—
22	4,28	6,56	6,57	—	22,4	67	11,69	4,45	4,42	4,44	—
23	4,52	6,49	6,49	—	22,5	68	11,84	4,38	4,38	—	—
24	4,75	6,44	6,41	6,41	22,4	69	11,95	4,33	4,33	—	—
25	4,97	6,37	6,37	—	22,5	70	12,11	4,28	4,25	4,25	—
26	3,16	6,30	6,30	—	22,5	71	12,23	4,22	4,22	—	—
27	5,36	6,26	6,26	—	22,5	72	12,36	4,18	4,15	4,15	22,7
28	5,53	6,24	6,24	—	22,5	73	12,51	4,12	4,12	—	—
29	5,72	6,18	6,18	—	22,5	74	12,65	4,06	4,05	—	—
30	5,89	6,16	6,16	—	22,5	75	12,76	3,98	3,98	—	—
31	6,05	6,13	6,11	6,11	22,0	76	12,90	3,95	3,92	3,94	—
32	6,17	6,11	—	—	22,5	77	13,05	3,88	3,87	—	22,7
33	6,36	6,06	6,05	—	22,0	78	13,17	3,84	3,81	3,81	—
34	6,49	6,00	6,00	—	—	79	13,32	3,75	3,75	—	—
35	6,67	5,96	5,95	—	—	80	13,42	3,72	3,70	3,70	—
36	6,86	5,92	5,91	—	—	81	13,57	3,66	3,66	—	—
37	7,04	5,87	5,86	—	—	82	13,69	3,62	3,59	3,59	—
38	7,23	5,81	5,81	—	22,5	83	13,81	3,55	3,55	—	—
39	7,42	3,76	5,75	—	—	84	14,00	3,49	3,47	3,47	—
40	7,56	5,72	5,72	—	—	85	14,12	3,43	3,42	—	—
41	7,73	5,69	5,69	—	—	86	14,25	3,36	3,36	—	—
42	7,87	5,66	5,66	—	—	87	14,36	3,32	3,32	—	22,7
43	8,00	5,60	5,60	—	22,6	88	14,45	3,27	3,27	—	—
44	8,21	5,55	5,53	5,53	—	89	14,61	3,22	3,22	—	—
45	8,36	5,52	5,52	—	—	90	14,76	3,17	3,10	3,16	—

Versuchs-Nr.	ml 0,1 n-Salzsäure	1. p_H-Messung	2. p_H-Messung	3. p_H-Messung	Temperatur in Grad	Versuchs-Nr.	ml 0,1 n-Salzsäure	1. p_H-Messung	2. p_H-Messung	3. p_H-Messung	Temperatur in Grad
91	14,91	3,16	3,14	3,14	—	117	17,84	2,40	2,39	—	—
92	15,07	3,09	3,07	—	22,5	118	17,95	2,37	—	—	—
93	15,20	3,05	3,05	—	—	119	18,05	2,35	—	—	—
94	15,35	2,98	2,98	—	—	120	18,14	2,33	—	—	—
95	15,47	2,93	2,93	—	22,5	121	18,24	2,33	—	—	—
96	15,60	2,90	2,88	—	—	122	18,36	2,32	—	—	—
97	15,75	2,85	2,85	—	—	123	18,50	2,30	—	—	—
98	15,88	2,80	2,80	—	—	124	18,64	2,27	—	—	—
99	16,00	2,77	2,77	—	—	125	18,75	2,26	—	—	—
100	16,12	2,74	2,70	2,70	—	126	18,83	2,25	—	—	—
101	16,24	2,70	2,70	—	22,5	127	18,97	2,24	—	—	—
102	16,36	2,68	2,68	—	—	128	19,10	2,24	—	—	—
103	16,39	2,66	2,66	—	—	129	19,21	2,22	—	—	—
104	16,43	2,66	—	—	—	130	19,45	2,20	—	—	—
105	16,47	2,66	—	—	—	131	19,50	2,18	—	—	—
106	16,55	2,63	—	—	—	132	19,60	2,17	—	—	—
107	16,65	2,62	—	—	—	133	19,71	2,16	—	—	—
108	16,77	2,60	—	—	—	134	19,95	2,15	—	—	—
109	16,87	2,57	—	—	—	135	20,16	2,12	—	—	—
110	16,97	2,53	2,54	—	—	136	20,30	2,12	—	—	—
111	17,12	2,52	—	—	—	137	20,53	2,11	—	—	—
112	17,24	2,49	—	—	—	138	20,69	2,07	—	—	—
113	17,31	2,48	—	—	—	139	20,94	2,06	—	—	—
114	17,47	2,45	—	—	—	140	21,16	2,05	—	—	—
115	17,59	2,42	—	—	—	141	21,49	1,97	—	—	—
116	17,72	2,40	—	—	—						

gesättigten und natürlich gealterten Kaliumantimoniatlösung gebracht, tropfenweise 0,1 n-Salzsäure zugesetzt und die Änderung des p_H von 0,1 zu 0,1 ml Säureverbrauch verfolgt. Die Messungen der Wasserstoffionenkonzentration wurde mit Hilfe der Chinhydronelektrode durchgeführt. Die ober $p_H = 8$ liegenden Werte sind zwar nicht ganz einwandfrei, stimmen aber praktisch bei rascher Messung schön überein. In Abb. 2 und Tabelle II sind die Ergebnisse der Titration festgelegt. Es sei hier auf die Temperaturerhöhung bei der Reaktion mit 0,1 n-Salzsäure hingewiesen. Die Abb. 2 zeigt die Abhängigkeit des p_H vom steigenden Säurezusatz. *Buchholz* und *Viehweger* titrieren 100 ml 0,05 m-Kaliumantimoniatlösung bei 20° mit 1 n-Salzsäure potentiometrisch. Die von den Verfassern wiedergegebene Kurve stimmt mit der von mir erhaltenen gut überein. Allerdings habe ich, wie schon erwähnt, eine 0,1 n-Salzsäure verwendet. Ich habe die Titration der Antimoniatlösung bei Zusatz von Mannit, wie sie von den beiden Verfassern angegeben wurde, nachgearbeitet und gefunden, daß tatsächlich ein schöner, scharfer Umschlags-

punkt erhalten wird. Der Versuch, die Angaben von *Buchholz* und *Viehweger* für eine Natriumbestimmung ohne Verwendung des Ionometers zu verwerten, ist bisher noch nicht genügend geprüft worden.

Nachdem auf diese Weise das Verhalten einer Kaliumantimoniatlösung gegen eine 0,1 n-Salzsäure untersucht worden war und auch der Säureverbrauch für gleiche Mengen der Lösung in guter Übereinstimmung lag, konnten diese Untersuchungen als Grundlage für eine *acidimetrische* Natriumbestimmung verwendet werden. Es ist bekannt, daß beim Zufügen von Natriumsalzen zu einer Kaliumantimoniatlösung unlösliches Natriumantimoniat und das entsprechende Kaliumsalz entstehen. Es wird also die Menge des Kaliumantimoniats verringert. Titriert man das unverändert gebliebene Salz, so muß es möglich sein, auf diese Weise das Natrium quantitativ zu bestimmen. Eine Reihe von Schwierigkeiten haben den Weg zum Gelingen dieser Bestimmung gekennzeichnet.

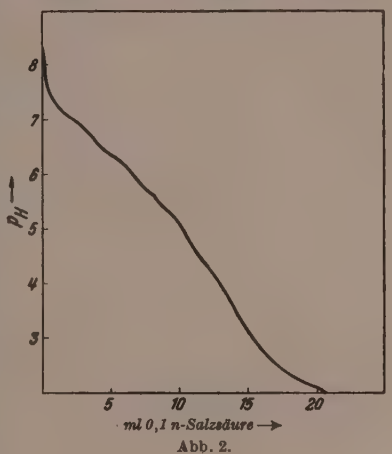

Abb. 2.

Bereitung der Kaliumantimoniatlösung.

In einen 3 l fassenden Erlenmeyerkolben aus Jenaer Glas füllt man etwa 2 l destilliertes Wasser, gibt etwa 60 g Kaliumantimoniat zu, erhitzt die Lösung und läßt etwa 10 Minuten sieden. Das Salz löst sich immer mehr; ist es vollständig verschwunden, so setzt man neuerlich etwa 10 g zu. Man fährt mit dem Zufügen von Kaliumantimoniat solange fort, bis nach 10 Minuten langem Sieden immer noch etwas ungelöstes, *ursprüngliches* Salz am Boden des Gefäßes zu erkennen ist. Während des Kochens trübt sich die Lösung stark. Es scheiden sich unlösliche weiße Massen aus. Man läßt erkalten, dekantiert nach vier Tagen durch ein Faltenfilter und fügt zu 1000 ml Lösung 10 ml 10%ige Kalilauge; 25 ml der Lösung sollen bei Anwendung des Mischindikators, auf eine violettblaue Farbe titriert, 25 bis 35 ml 0,1 n-Salzsäure verbrauchen. Wird mehr verbraucht, so muß die Lösung entsprechend verdünnt werden. Sollten sich im Laufe der nächsten Tage neuerlich kleinere Mengen unlöslicher Verbindungen ausscheiden, so werden diese abfiltriert.

Der Beziehungspunkt der Titration.

Für die willkürliche Wahl des Beziehungspunktes der Titration waren mehrere Gründe maßgebend. Als erster und wichtigster: Die Titration ist bei größerem p_H nicht genügend genau kontrollierbar. Zweitens kann man mit einem Instrument normaler Empfindlichkeit in diesem Bereich kleine p_H-Änderungen gut messen. Drittens ist für den raschen quantitativen Verlauf der Titration die Anwendung eines Mischindikators nötig. Ein solcher wurde in einer Mischung Dimethylgelb-Methylenblau mit einem Umschlagspunkt bei p_H 3,2 gefunden. Und viertens ist der Säureverbrauch groß genug, um eine gute Messung zu gewährleisten.

Die Titration.

Eine Reihe langwieriger Titrationen ergab, daß die Titration nur unter Verwendung eines Ionometers durchführbar ist. Alle anderen Versuche sind fehlgeschlagen. Die Titration muß infolge Gleichgewichtseinstellungen zwischen den Antimonverbindungen und der zugesetzten Säure *rasch* und *gleichmäßig* erfolgen. Werden diese Bedingungen nicht eingehalten, so erhält man Resultate, die unbrauchbar sind. Zur raschen Titration ist der Mischindikator erforderlich. Dabei wird von dunkelgrün über hellgrün, weißlichgrün auf einen violetten Stich der Lösung titriert. Ein scharfer Umschlagspunkt findet, im Einklang mit den theoretischen Forderungen, nicht statt. Der Farbübergang ist ein allmählicher. Hat die Lösung einen ganz leichten violetten Ton angenommen, so erfolgt nach Zusatz von Chinhydron die erste elektrometrische p_H-Messung. Nach einiger Übung gelingt es, mittels des Indikators bis knapp an den Beziehungspunkt zu kommen.

Tabelle III.

Nr.	Verbrauch an 0,1 n-Salzsäure in ml	Natrium in mg	ml 0,1 n-Kaliumchlorid	ml Antimoniatreagens	ml Äthanol	Verhältnis Na : K in %	Abweichung d. Werte v. d. Eichkurve in %
1	8,40	10,14	2	10	2	56,5:43,5	— 0,0
2	7,04	15,67	2	10	2	66,7:33,3	+ 3,8
3	5,74	19,10	2	10	2	70,9:29,1	— 3,0
4	5,02	23,60	2	10	2	75,1:24,9	0,0
5	4,43	26,30	2	10	2	77,1:22,9	+ 3,04

Versuchsanordnung: Man pipettiert 10 ml des Reagens in ein 100 ml fassendes Becherglas, fügt 5 Tropfen Mischindikator zu und titriert in einem Zuge, bei ständig bewegtem Becherglas, bis zum Auftreten des violetten Farbtones. Jetzt setzt man einen kleinen Löffel Chinhydron zu und titriert in rascher Tropfenfolge solange, bis das Galvanometer keinen Ausschlag zeigt. Das Ionometer ist auf $p_H = 2{,}8$ eingestellt. Auch geringfügig übertitrierte Werte sind unbrauchbar. Nach einiger

Übung erreicht man bei gleichmäßigem und raschem Arbeiten eine gute Übereinstimmung (siehe Tabelle III). Eine Titration soll in 2 Minuten beendet sein.

Reagenzien und Geräte:

1. Kaliumpyroantimoniat, reinst zur Herstellung des Kaliumantimoniatreagens. Vgl. S. 325.
2. 0,1 n-Salzsäure: Faktor braucht nicht bekannt sein.
3. Natriumchlorid „p. a.".
4. 0,1 n-Kaliumchloridlösung. Die Kaliumkonzentration soll ungefähr so groß sein wie die bei der Bestimmung zu erwartende.
5. Mischindikator: 1 Teil Dimethylgelb, 1 Teil Methylenblau, beide 0,1%ig in Äthanol. Unter p_H 3,2 blauviolett, oberhalb grün.
6. Becherglas zu 100 ml.
7. Pipetten zu 10 ml, 6 Stück.
8. Pipetten zu 2 ml, 2 Stück.
9. Rundkolben zu 100 ml, 5 bis 10 Stück, und dazu passende Gummistopfen.
10. Trichter, kleine, mit dazu passenden Faltenfiltern.

Aufstellung der Eichkurve.

Zur Eichung wird festes Natriumchlorid in Kaliumchloridlösung verwendet. Erwartet man z. B. Werte um 20 mg Natrium, so verfährt man zur Aufstellung der Eichkurve wie folgt. In dem Bereich von 10 bis

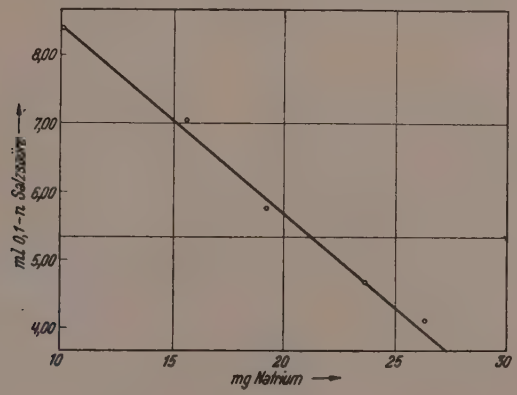

Abb. 3.

30 mg werden ingesamt 5 Natriumchlorideinwaagen gemacht. Man wägt auf 3 Stellen genau. Nach erfolgter Einwaage pipettiert man in die Kölbchen je 2 ml der Kaliumchloridlösung und löst mit dieser die Ein-

waage vollkommen auf. Dann fügt man aus einer Pipette unter ständigem Schütteln des Kölbchens je 10 ml Reagens zu. Schließlich werden in jedes Kölbchen tropfenweise unter gutem Durchmischen 2 ml Äthanol mittels einer Pipette eingebracht. Nach dem Äthanolzusatz wird das betreffende Kölbchen sofort geschlossen. Der Niederschlag muß sofort ausfallen. Ist dies nicht der Fall, so ist entweder die Natriumkonzentration zu gering oder es wurde fehlerhaft gearbeitet. Im ersten Fall wird die Menge der Kaliumchloridlösung verringert und eine andere Eichkurve aufgestellt. Im zweiten Fall wird der Versuch wiederholt. Man läßt 3 Stunden stehen und kann dann, meistens ohne zu filtrieren, 10 ml unmittelbar herauspipettieren. Gelingt dies nicht, so gießt man die Lösungen durch ein Faltenfilter und nimmt vom Filtrat 10 ml. Die Tabelle III und die Abb. 3 geben eine derartige Eichkurve wieder. Die Titration erfolgt in der angegebenen Weise. Ist der untere Teil der Kurve nicht geradlinig, so ist die Natriumkonzentration zu gering und kann nicht bestimmt werden.

Die Methode wurde auch zur Bestimmung des Natriums im Harn ausgearbeitet.[1]

Zusammenfassung.

Es wird eine einfache Methode beschrieben, die unter Anwendung eines Ionometers die acidimetrische Bestimmung von Natrium neben Kalium gestattet. Es werden die Grundlagen der Methode, das Verhalten einer Kaliumantimoniatlösung gegen 0,1 n-Salzsäure, die Messung des p_H mittels der Chinhydronelektrode und das Altern dieser Lösung beschrieben.

Résumé (*W*).

L'auteur décrit une méthode simple qui permet l'identification acidimétrique du sodium à côté du potassium, grâce à l'emploi d'un ionomètre. On relate les bases fondamentales de la méthode, le comportement d'une solution d'antimoniate de potassium vis-à-vis d'une solution d'acide chlorhydrique 0,1 N, ainsi que la mesure du p_H au moyen de l'électrode à quinhydrone et la conservation de cette solution.

---

[1] *W. Hurka*, Z. physiol. Chem. Im Druck.

Sammelreferat.

Dithizonverfahren in der mikrochemischen Analyse.

Überblick über die Entwicklung der vier letzten Jahre.

Von

H. Fischer, M. Passer und G. Leopoldi.

Mit 1 Abbildung.

(Eingelangt am 15. August 1942.)

Allgemeines.

Seit dem Erscheinen der letzten, von *H. Fischer*[22] gegebenen Zusammenfassung über die Arbeiten auf diesem Gebiete sind nun wieder einige Jahre vergangen, in deren Verlauf die Dithizonmethode weitere Verbreitung gefunden hat. Wenn auch die Grundlagen des Verfahrens im allgemeinen festliegen und in dieser Beziehung keine wesentlichen neuen Gesichtspunkte zu erwarten waren, so lösten doch die zahlreichen Anwendungsmöglichkeiten viele Anregungen und Vorschläge mannigfacher Art aus, so daß es lohnend erschien, die Veröffentlichungen der letzten Jahre zusammenfassend zu behandeln. Eine Zusammenstellung, die vorwiegend die Erfahrungen in Amerika berücksichtigt, wurde vor einiger Zeit von *H. J. Wichmann*[51] gebracht. Im großen und ganzen ist zu erkennen, daß das Verfahren zu einer gewissen Reife gekommen ist und in der Hauptsache nur noch Verfeinerungen oder Modifikationen für spezielle Anwendungen erfahren hat. Erwähnenswert ist vielleicht, daß die Verwendung mechanischer Schüttelvorrichtungen allgemein Eingang gefunden zu haben scheint, wie aus mehrfachen Hinweisen verschiedener Autoren ersichtlich ist. Es sei daher eine selbstgebaute Schüttelmaschine im Bild wiedergegeben, wie sie von den Verfassern benutzt wird.

Eine neuere Arbeit von *I. M. Kolthoff* und *E. B. Sandell*[79] befaßt sich mit der quantitativen Berechnung der Extrahierbarkeit von Metallen in Form ihrer Dithizonate aus wäßrigen Lösungen. Für ein zweiwertiges Metall stellen Verfasser je nach Säuregrad und Hydrolyse sich ändernde Verteilungsfunktionen auf, die durch orientierende, an Zinkchlorid, Dithizon und Chloroform vorgenommene Versuche experimentell bestätigt werden konnten.

Von *H. Fischer*[67] wurden bei Untersuchungen über die Reaktionsfähigkeit von Metallen mit Dithizon und anderen Komplexbildnern Zusammenhänge zwischen der Reaktionsfähigkeit der Metalle bzw. Beständigkeit der Komplexe und der Elektronenkonfiguration der reagierenden Kationen gefunden. Die Neigung zur Komplexbildung sowie der p_H-Bereich nehmen von den Kationen der Übergangsmetalle mit unvollständiger Elektronenschale über die Gruppe der Kationen mit 18 Außenelektronen zur Gruppe der Kationen mit 18 + 2 Außenelektronen stark

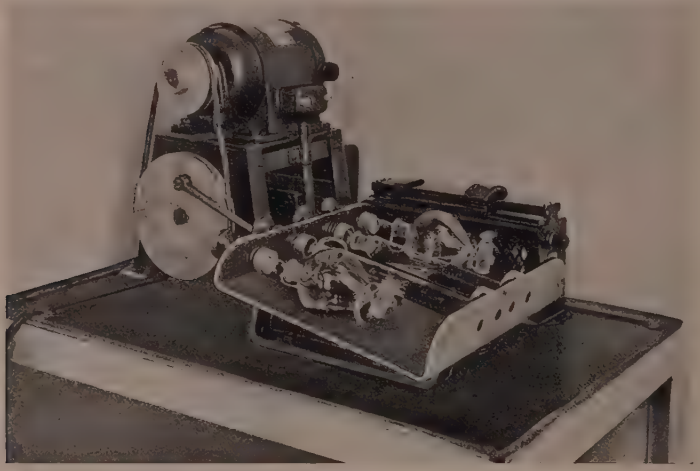

Abb. 1. Schüttelmaschine für Extraktionen nach dem Dithizonverfahren.

ab. Der Einfluß der Ionengröße ist unterschiedlich und hängt von der Elektronenkonfiguration, der Wertigkeit und der Art des Komplexbildners ab. Auch für die Wirkung der verschiedenen untersuchten Komplexbildner selbst ergeben sich Ansätze zu gewissen Gesetzmäßigkeiten. Der Arbeit kommt allgemeinere Bedeutung zu, weil sie der systematischen analytischen Forschung ein Arbeitsfeld eröffnet, dessen Ziel die Aufdeckung offenbar bestehender Zusammenhänge und die Vorausbestimmung von Reagenzien und Reaktionseinstellungen auf Grund theoretischer Überlegungen sein müßte.

Ausführliche Untersuchungen von *P. A. Clifford*[33] liegen über die Beständigkeit von Dithizonlösungen vor. Es wird vorgeschlagen, doppelt destilliertes Chloroform zu verwenden, die Lösung nach *D. A. Biddle*[17] zu reinigen und sie dunkel und kalt aufzubewahren. Für Tetrachlorkohlenstofflösungen wird die von *H. Fischer* vorgeschlagene Überschichtung mit schwefliger Säure[2] empfohlen. In zahlreichen Versuchen durch

Überschichten mit wäßrigen Lösungen von schwefliger Säure verschiedener Konzentration wird nur sehr schwacher Angriff des Dithizons nachgewiesen, das, dunkel und kühl aufbewahrt, monatelang haltbar ist.

In einer neueren Arbeit von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[74] wurde die Haltbarkeit von Dithizon in Tetrachlorkohlenstofflösungen durch Überschichten mit verschiedenen Deckschichten eingehend geprüft. Am besten schützt Hydroxylaminhydrochloridlösung; ihr nahe kommt $^1/_{10}$ n-Schwefelsäure, während schweflige Säure etwas weniger günstig wirkt.

Für die Reinigung von gebrauchtem Tetrachlorkohlenstoff schlagen vorstehende Verfasser folgendes Verfahren vor: Der verunreinigte Tetrachlorkohlenstoff wird von der wäßrigen Lösung abgetrennt, mit 25%iger Schwefelsäure gewaschen, wieder abgetrennt und mit 10%iger Natronlauge tüchtig geschüttelt. Hierauf wird nach abermaliger Abtrennung noch einmal mit destilliertem Wasser gewaschen und über Natronkalk destilliert. Das Destillat ist dann weiterhin für Dithizonbestimmungen zu verwenden.

Von *J. S. Wassermann* und *J. B. Ssuprunowitsch*[5] werden Homologe des Dithizons, z. B. Ditolyl- und Dinaphthalthiocarbazon auf ihre Verwendbarkeit für colorimetrische Analysen untersucht, weil ihnen die Färbungen der Dithizonkomplexe zu unbeständig erscheinen. Bezüglich der Ergebnisse muß auf die Originalarbeit verwiesen werden, die nicht eingesehen wurde. Auf Grund der heute vorliegenden vielseitigen Erfahrungen auf diesem Gebiete kann jedenfalls festgestellt werden, daß bei richtiger Arbeitsweise die Verwendbarkeit von Dithizon für colorimetrische Analysen durchaus gesichert ist. Die gleichen Verfasser geben weiter an, daß sich Dithizon gut zur gewichtsanalytischen Bestimmung von Metallen eignen soll. Sie verwenden Lösungen des Reagens in $^1/_{10}$ n-Lauge und erhalten bei Zusatz zu Metallsalzlösungen filtrierbare Niederschläge, die mit Ammoniak und Wasser gewaschen und im Vakuumexsikkator über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz getrocknet werden. Im Vergleich zu den titrimetrischen und colorimetrischen Verfahren dürften diesem Vorschlag wohl sehr große Nachteile anhaften.

Recht interessante Angaben über die Ausführung von Mikroreaktionen (Oberflächenreaktionen) bei Gegenwart nur fester oder einer festen und einer flüssigen Phase werden von *B. Steiger*,[23] der eine erstaunliche Reaktionsfähigkeit von Dithizon findet, gemacht. Z. B. tritt die an der Verfärbung kenntliche Komplexbildung schon beim Verreiben einiger Körnchen Dithizon mit Zinkoxyd auf; in ganz ähnlicher Weise reagierte Quecksilberdiphenyl, Bleitetraphenyl oder Kupferacetylid in festem Zustande. Die Empfindlichkeit kann durch Anwendung einer Dithizonlösung in Tetrachlorkohlenstoff oder Chloroform noch erheblich gesteigert werden; beispielsweise gelingen Farbumschläge beim Schütteln mit festen Verbindungen von sehr geringem Löslichkeitsprodukt, wie Bleisulfat oder

Bleisulfid. Beim Schütteln mit Metallpulvern wird bereits die spektrographische Empfindlichkeit übertroffen.

B. Bleyer und Mitarbeiter[52] berichten über die Anwendung von Dithizon zur Bestimmung der wirksamen Substanz in homöopathischen Arzneimitteln. Nach entsprechender Vorbereitung der Proben lassen sich auch in sehr großer Verdünnung Kupfer, Silber, Quecksilber, Zink nach dem Mischfarbenverfahren, Blei durch indirekte Titration mit befriedigender Genauigkeit bestimmen. Für Cadmium, Wismut, Gold und Kobalt wurde der qualitative Nachweis mit Erfolg versucht. Es wird die Empfindlichkeit, Genauigkeit und besonders die Einfachheit der Methode hervorgehoben, die ihre Ausführung ohne apparative Hilfsmittel im Apothekenlaboratorium zulassen.

Bemerkenswert ist eine Mitteilung von *F. Rohner*,[34] der für die Lösungsspektralanalyse die zu bestimmenden Metalle mit Tetrachlorkohlenstoffdithizon aus wäßrigen Lösungen extrahiert und die Lösung der Dithizonate unter Verwendung einer der Methode angepaßten Funkenstrecke mit kontinuierlicher Lösungszuführung im kondensierten Funken spektrographiert. Das Verfahren gestattet die quantitative Bestimmung von Kupfer(II), Silber, Gold(III), Zink, Cadmium, Quecksilber(II), Thallium(I), Zinn(II), Blei(II), Wismut(III), Mangan(II), Kobalt(II), Nickel (II), Palladium(II).

Auf ähnlichem Gebiete liegen die Arbeiten von *W. Müller* und *A. Sieverts*,[68] von denen u. a. auch das Dithizonverfahren zur Analyse der Eichelektroden für die spektralanalytische Untersuchung von Zink und Zinklegierungen herangezogen wurde.

H. Fischer und *G. Leopoldi*[78] haben ein Verfahren zum Nachweis von Schwermetallen in der Makroanalyse ausgearbeitet. Die überaus hohe Empfindlichkeit von Dithizon wird absichtlich herabgesetzt durch Anwendung einer stärkeren Reagenslösung in Tetrachlorkohlenstoff. Die Reaktion führt man in stark verdünnten Analysenlösungen aus. Verdünnt man die Ausgangslösung beliebig, z. B. auf 1:10 bis 1:1000, so kann man sich ein ungefähres Bild über die Größenordnung der nachgewiesenen Metallmengen machen. In der Ausgangslösung wird man solche Metalle nachweisen, die nur in geringer Menge oder als Verunreinigung vorhanden sind. Oxydierende Substanzen in starken Mengen dürfen nicht vorhanden sein; kleinere Mengen können reduziert werden, Salpetersäure stört nicht.

Die mit Dithizon reagierenden Metalle sind in vier Reaktionsgruppen eingeteilt und sieben Tafeln aufgestellt, die in übersichtlicher Weise die An- und Abwesenheit der einzelnen Metalle erkennen lassen.

Schließlich sei noch ein Vorschlag von *P. L. Hibbard*[35] erwähnt, für Dithizon einheitlich das Symbol Dz einzuführen, was die Niederschrift von Formeln und Gleichungen erleichtern und Verwechslungen vermeiden

würde, die bei Anwendung anderer Abkürzungen entstehen können. Insbesondere wird auf die Gleichartigkeit des bisher öfter gebrauchten Zeichens „D" mit dem Symbol für das Deuterium hingewiesen. — Eine einheitliche Ausrichtung ist in diesem Falle sicher zu begrüßen.

Besondere Nachweis- und Bestimmungsverfahren.

Gold.

Über die Bestimmung von Gold liegen keine neueren Arbeiten vor. Für den qualitativen Nachweis kleinster Mengen in homöopathischen Heilmitteln wurde das Dithizonverfahren von *B. Bleyer* und Mitarbeitern[58] mit Erfolg angewendet (vgl. auch Abschnitt „Allgemeines").

Quecksilber.

R. J. Alexejeff[45] verwendet ähnlich einem schon früher von anderer Seite gemachten Vorschlag die Färbung einer alkalischen Dithizonlösung. Er benutzt eine $^1/_{10}$ n-Natriumpyrophosphatlösung ($p_H = 10$), in der soviel Dithizon gelöst wird, daß die gelbe Farbe einer $^1/_{500}$ n-Jodlösung entsteht. Das Pyrophosphat bildet nach *Gladstone*[1] Komplexe mit Eisen, Kupfer, Zink, Kobalt, Nickel, Mangan, Uran, Aluminium und Quecksilber(I), die sich auf diese Weise tarnen lassen, während Quecksilber(II) und Silber dies nicht tun. Silber und Quecksilber(II) reagieren mit dem Dithizon unter einer von der Menge des Metalls abhängigen Änderung des Farbtons nach rosa, stören einander aber gegenseitig. Außerdem stören in jedem Verhältnis Arsen(III), Chrom(VI) und Kupfer(II).

Die Anwendung des Dithizon-Mischfarbenverfahrens[13] zur Bestimmung geringer Mengen von Quecksilberdampf in Luft schlägt *N. S. Kuzyatina*[59] vor. Das Verfahren ist in zwei für sich getrennte Stufen gegliedert, und zwar Absorption der Quecksilberdämpfe durch schwefelsaure Kaliumpermanganatlösung und Bestimmung des Quecksilbers in dieser Lösung. Ein Überschuß von Kaliumpermanganat wird durch Oxalsäure zerstört. Die Extraktion aus der so vorbereiteten quecksilberhaltigen Lösung erfolgt mit Dithizon-Chloroform-Lösung, die um so verdünnter gewählt wird, je weniger Quecksilber vorhanden ist. Silber stört als einziges Metall. Der Einfluß von Palladium, Gold und Platin(II) wird durch Anwendung von Kaliumpermanganat als Absorbens ausgeschaltet, und Kupfer stört nur in Mengen, die das 100fache der vorhandenen Quecksilbermengen übersteigen. Nach dem beschriebenen Verfahren konnten Mengen von 0,05 γ an einwandfrei bestimmt werden.

Ein Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber im Harn gibt *A. J. Llacer*[60] an. Er zerstört die organische Substanz durch vorsichtige Behandlung mit Schwefelsäure-Salpetersäure und Kaliumpermanganat, fällt das

Quecksilber mit Schwefelwasserstoff aus und vervollständigt die Fällung durch Mitfällen von Bariumsulfat. Aus dem zentrifugierten Niederschlag wird das Quecksilber in einem ziemlich umständlichen Verfahren mit Salpetersäure herausgelöst. Die Lösung wird mit Ammoniak gegen Bromthymolblau schwach alkalisch gemacht und nach Zusatz von Rhodanid mit Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff erschöpfend extrahiert. Die Bestimmung erfolgte colorimetrisch, entweder an dem gelben Extrakt selbst unter Verwendung eines geeigneten Farbfilters oder durch Zersetzung des Quecksilberdithizonates mit Rhodanid und Salzsäure. Es wurden Mengen von 50 bis 100 γ bestimmt (größter Fehler: + 2,2% bzw. — 1,5%, unter Beziehung auf die Durchschnittswerte aus je drei Analysen + 0% bzw. — 2,9%). Die zu den Bestimmungen verwendeten Mengen dürften für die Praxis zu hoch sein, weil bekanntlich schon 10 γ Quecksilber im Liter Harn schädlich sind.

Nach neueren Untersuchungen von *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*[72] lassen sich sogar noch Mengen bis zu 1 γ Quecksilber im Urin durch indirekte Titration oder nach dem Mischfarbenverfahren[13] mit Dithizon bestimmen. Nach Zerstörung der organischen Substanz, Fällung nach Kupferzugabe als Sulfide, wird der Niederschlag in Chlorwasser gelöst und mit Hydroxylaminhydrochlorid behandelt. Das Quecksilber wird mit einem Überschuß von Dithizon (in Chloroform) extrahiert. Der Auszug wird durch zweimalige Behandlung mit Kaliumpermanganat-Schwefelsäure-Lösung gereinigt, wobei das Quecksilber in die wäßrige Lösung geht und nun frei von störenden Oxydationsprodukten in bekannter Weise bestimmt wird. Bei Einhaltung der angegebenen Vorschrift stört die Anwesenheit von Kupfer, Gold, Silber, Palladium und Platin nicht. Es wurden bei Anwendung von 5 bis 100 γ Quecksilber um 5 bis 10% zu niedrige Werte gefunden.

Über die Bestimmung kleinster Mengen Quecksilber in homöopathischen Heilmitteln berichten *B. Bleyer* und Mitarbeiter[52] (vgl. hierzu Abschnitt „Allgemeines").

Gl. O. Stonestreete und *G. F. Wright*[76] bestimmen kleine Mengen Quecksilber in Organo-Quecksilberhalogenverbindungen. Sie zerstören die Halogene mit Kalium-Silberbichromat; nach weiterer Behandlung mit Natriumarsenitlösung wird die farblose Lösung mit Salzsäure angesäuert und das Quecksilber mit Dithizon nach *W. O. Winkler*[16] nach dem Mischfarbenverfahren ermittelt.

Von *D. M. Hubbard*[73] wird ein photometrisches Mischfarbenverfahren zur Bestimmung von Quecksilber im Urin unter Verwendung von Dinaphthylthiocarbazon, einem Homologen des Dithizons, vorgeschlagen. 5 γ Quecksilber konnten mit ± 0,2%, 50 γ mit ± 2% Fehler sicher bestimmt werden. Ein Vorteil gegenüber Dithizon ist nicht erkennbar.

W. L. C. van Zweet und *J. C. Duran*[81] prüfen das Verfahren der

direkten und indirekten Titration[13] von Quecksilber nach. Der Titer der Dithizonlösung wird von den Verfassern gegen Quecksilber (nicht Silber) eingestellt. In Übereinstimmung mit *Fischer* und *Leopoldi* finden die Verfasser, daß bei wiederholter Extraktion mit kleinen Anteilen Dithizonlösung, die nach der Reaktion entfernt werden, der Endpunkt früher erreicht wird als bei von vornherein größerer Zugabe. Es wird jedoch an Hand von Tabellen nachgewiesen, daß sich ein von den relativen Mengen abhängiges Gleichgewichtsverhältnis Quecksilber : Dithizon einstellt, so daß durch entsprechende Berücksichtigung bei der Titerstellung sowohl bei der direkten als auch bei der indirekten Titration richtige Werte erhalten werden. Verfasser verwenden das Verfahren zur Bestimmung von Quecksilber in Luft und im Urin. Von der von *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk* beschriebenen Methode[72] der Bestimmung im Urin unterscheidet sich das Verfahren der Verfasser dadurch, daß Quecksilber im chlorierten Material in schwach salzsaurer Lösung in Gegenwart von Cadmium mit Schwefelwasserstoff gefällt wird. Cadmium reagiert nicht in saurer Lösung, während nach den Erfahrungen der Verfasser Kupfer in Mengen von 10 mg neben 15 bis 100 γ Quecksilber stört. Silber wurde als Chlorid getarnt, kleinere Mengen Gold ergaben zu hohe Werte.

Die Bestimmung kleiner Mengen von Quecksilber in Zink, Blei, Cadmium, Wismut, Silber und Kupfer wird anschließend an frühere Arbeiten[12] in einer neueren Mitteilung von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[82] beschrieben. Es wird dabei das Mischfarbenverfahren benutzt. Der bisher bestehende Nachteil bei der Quecksilberbestimmung, daß die in saurer Lösung mit Dithizon reagierenden Metalle — hier Silber und Kupfer — die Mischfarbe verändern, konnte durch absichtlichen Zusatz von 60 bis 80 γ Silber beseitigt werden. Es gelingt dadurch, die Reaktion des Kupfers bei Mengen bis zu 1 mg vollständig zu verhindern, während das Silber selbst erst nach praktisch vollständiger Extraktion des Quecksilbers reagiert. Das in den letzten Auszügen enthaltene Silberdithizonat wird nachträglich mit Salzsäure versetzt, so daß das freigewordene grüne Dithizon mit dem Quecksilberdithizonat eine zur quantitativen Bestimmung geeignete Mischfarbe bildet. Die Ausführung einer Vortitration zur Ermittlung des annähernden Gehaltes an Quecksilber ist zweckmäßig.

Neben *größeren* Mengen Silber konnte durch Anwendung des nachträglichen Ausschüttelns des Extrakts mit Salzsäure das Quecksilber gut bestimmt werden. Es gelang, 5 γ Quecksilber neben 2500 γ Silber zu ermitteln, wenn in sehr kleinen Portionen ausgeschüttelt wurde. Bei Gegenwart größerer Mengen von Kupfer, beispielsweise in Kupfer oder kupferhaltigen Legierungen, kann die Mitreaktion von Kupfer durch den Silberzusatz nicht mehr verhindert werden. In solchen Fällen muß der Extrakt vor dem Colorimetrieren gereinigt werden. Dies geschieht durch zweimaliges Ausschütteln mit Kaliumpermanganat-Schwefelsäure, wobei das

Quecksilber in die wäßrige Lösung übergeht (vgl. auch *Reith* und *van Dijk* für die Reinigung von organischen Beimengungen[72]). Überschüssiges Permanganat wird durch Hydroxylaminhydrochlorid zerstört. Das Reinigungsverfahren kann auch gut an Stelle des Silberzusatzes angewendet werden, ist jedoch etwas langwieriger.

Silber.

Über die Anwendung des Dithizonverfahrens zur Bestimmung von Silberspuren in Zink und Zinklegierungen berichten *H. Fischer* und *G. Leopoldi*.[39] Das Verfahren unterscheidet sich grundsätzlich nicht von dem von *H. Fischer*, *G. Leopoldi* und *H. von Uslar*[12] früher beschriebenen Mischfarbenverfahren zur Silberbestimmung, nur wird zur Extraktion nicht die grüne Dithizonlösung, sondern eine durch Ausschütteln von Dithizonlösung mit schwach saurer, sehr verdünnter Kupfersulfatlösung erhaltene violette Lösung von Kupferdithizonat verwendet. Die stark verdünnte Kupferdithizonatlösung (Überschuß) gibt mit der schwach sauren, silberhaltigen Lösung gelblich-orangefarbene bis orangeviolette Mischfarben.

Von *B. Bleyer*[52] wird die Bestimmung von Silber in homöopathischen Heilmitteln mittels der Dithizonmethode beschrieben (vgl. hierüber Abschnitt „Allgemeines").

Kupfer.

Die Bestimmung kleinster Mengen Kupfer (und Blei) mit Hilfe eines photoelektrischen Spektrophotometers wird von *H. A. Liebhafsky* und *E. A. Winslow*[25] beschrieben. Danach gelingt die Bestimmung von 1 γ der beiden Metalle mit ausreichender Sicherheit. Auf Grund von Messungen an Dithizonaten sehr kleiner Mengen Blei und Kupfer stellen die Verfasser die Formeln $CuDz_2$ bzw. PbDz auf und nehmen in Anlehnung an die Betrachtungen von *H. Fischer* und Mitarbeitern[6, 11, 22] für das Kupferdithizonat die Keto- und für das Bleidithizonat die Enolform an, während nach den Untersuchungen von *H. Fischer* das Kupfer in beiden Formen reagiert und das Blei nur in der Ketoform auftritt.

Von *C. Urbach*[26] wird die stufenphotometrische Bestimmung von Kupfer in Trinkwasser nach dem Dithizonverfahren angegeben. Verfasser benutzt nach Auswaschen des Dithizonüberschusses das Einfarbenverfahren.

J. Numata und *D. Matsukawa*[53] kommen bei Bestimmung sehr kleiner Kupfermengen von unter 10 γ in Ascorbinsäureoxydase zur Ansicht, daß unter strenger Einhaltung genauer Analysenbedingungen zuverlässige Werte erhalten werden. Die Messung erfolgt im *Pulfrich*-Photometer nach dem Einfarbenverfahren. Von den Verfassern wurde die frühere ausführliche Literatur wohl nicht genügend berücksichtigt. So ist z. B. im

letzten zusammenfassenden Überblick[22] über die Entwicklungsarbeiten auf diesem Gebiet auf die besondere Eignung des *Mischfarben*verfahrens zur Bestimmung von Kupfermengen unter 10 γ hingewiesen worden, wie überhaupt heute für Kupferbestimmungen das einfachere Mischfarbenverfahren zweifellos allgemein bevorzugt wird.

Von *A. G. Assaf* und *W. C. Hollibaugh*[77] wird bei Versuchen zur Ermittlung des Kupfergehaltes in Mineralölen sowohl die spektrophotometrische Methode von *Liebhafsky* und *Winslow*[25] als auch das von *H. Fischer* beschriebene Mischfarbenverfahren verworfen, erstere wegen ihrer Umständlichkeit, letzteres, weil durch die verschiedenen beim Endpunkt auftretenden Farbtönungen widersprechende Versuchsergebnisse gefunden wurden. Daher wurde von den Verfassern ein Verfahren ausgearbeitet, das nur für die Extraktion von Kupfer anwendbar ist und störende Fremdmetalle, wie Blei, Zink, Zinn, Wismut unberücksichtigt läßt. Sie bestimmen das Kupfer (1 bis 10 γ) bei $p_H = 3{,}5$ durch titrimetrische Extraktion und messen die Auszüge gegen Testproben im Spektrophotometer. Gegenüber dem Mischfarbenverfahren, das bei gleicher Genauigkeit schneller zum Ziel führt, ist kein Vorteil zu erkennen.

Eine Methode zur Bestimmung von Kupfer in Eisen und Stahl, die bisher nicht veröffentlicht wurde, sei hier bekanntgegeben:

Dreiwertiges Eisen wirkt, wie bekannt, stark oxydierend auf Dithizon und verhindert zum größten Teil die Extraktion von Kupfer, während zweiwertiges Eisen keine Störung mehr hervorruft. Die Extraktion erfolgt mit einer gereinigten Reagenslösung nach Reduktion des dreiwertigen Eisens, und die colorimetrische Bestimmung kann entweder nach dem Einfarbenverfahren im *Pulfrich*-Photometer oder nach dem Mischfarbenverfahren durchgeführt werden.

Ausführung der Bestimmung: 0,5 g Eisen oder Stahl werden, wie bekannt, in Salzsäure gelöst und mit Kaliumchlorat oxydiert. Legierte Stähle löst man in Königswasser. Die Lösung wird eingedampft und mit verdünnter Salzsäure aufgenommen, aufgekocht und nach dem Auffüllen im Meßkolben, ohne filtriert zu werden, mit destilliertem Wasser zu 100 ccm aufgefüllt.

Ein aliquoter Teil, je nach Kupfergehalt, wird in eine etwa 50 ccm fassende Glasschale pipettiert, mit Ammoniak (1:1) abgestumpft, so daß Kongopapier gerade noch blau ist, und mit 10%iger Hydroxylaminhydrochloridlösung in der Hitze tropfenweise versetzt, bis alles Eisen reduziert ist. Die Lösung wird nach dem Abkühlen in einen kleinen Scheidetrichter übergespült und mit destilliertem Wasser auf etwa 60 bis 70 ccm verdünnt.

Da Kupfer ziemlich träge mit Dithizon reagiert, ist eine mechanische Schüttelvorrichtung zu empfehlen.

Zu der angesäuerten Lösung im Scheidetrichter läßt man aus einer

Bürette etwa 5 ccm der verdünnten hellgrünen Dithizonlösung fließen und in der mechanischen Schüttelvorrichtung ungefähr 5 Minuten durchschütteln. Tritt dabei eine deutlich violette Färbung auf, so läßt man die Tetrachlorkohlenstoffschicht in einen Glaszylinder mit eingeschliffenem Glasstopfen ab und extrahiert mit noch weiteren 3 bis 5 ccm. Man wiederholt die Extraktion so lange, bis 1 ccm der Reagenslösung nach 5 Minuten Schütteldauer sich nicht mehr verändert. Die vereinigten Auszüge im Glaszylinder können bei kleineren Kupfermengen unter 16 γ nach dem Mischfarbenverfahren[22] bestimmt werden oder bei größeren Kupfermengen bis zu 50 γ nach dem Auswaschen der überschüssigen Reagenslösung im *Pulfrich*-Photometer mit Farbfilter S 53[27] oder besser mit Hg 546 bei Benutzung der Quecksilberlampe.

Nickel, Kobalt, Molybdän, Vanadium, Titan, Aluminium stören die Bestimmung nicht. Anwesendes Chromat und Manganat wird mit dem Eisen gleichzeitig reduziert; Kieselsäure und Wolframsäure werden mit der Salzsäure mitabgeschieden und ohne Filtrieren mit in den Kolben gebracht, aufgefüllt und vor Entnahme eines aliquoten Teiles filtriert.

Die Ausführungsdauer beträgt für die Einzelbestimmung rund 1 Stunde mit einer Fehlergrenze von $\pm$ 3%.

Die Bestimmung von Kupfer in Trinkwasser und in homöopathischen Heilmitteln neben Zink und Blei wird von *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*[70] beschrieben (vgl. Abschnitt Zink).

Über die Ermittlung geringer Kupfer- und Bleigehalte in Kabelölen und Kabelpapier berichtet *H. H. Race*.[54] Er bestimmt nach entsprechender Vorbehandlung der Proben durch Messung der Lösungen der Dithizonate (bzw. bei Blei auch der nach Säurebehandlung erhaltenen Lösung des freien Dithizons) mit dem Spektrophotometer Mengen bis zu je 1 γ der beiden Metalle.

Die Bestimmung von Kupfer (neben Zink und Blei) führt *A. J. van Duuren*[71] im *Lovibond*-Tintometer aus (vgl. auch Abschnitt Zink).

Eine ausführliche Beschreibung der stufenphotometrischen Bestimmung von Kupfer, Blei und Zink in Wässern, Mineralwässern, Limonaden, Wein und Lebensmitteln einzeln sowie in einem Arbeitsgang geben *R. Strohecker*, *H. Riffart* und *J. Haberstock*.[27] Es werden Mengen bis zu 0,1 mg/l ermittelt, wobei die Gegenwart anderer Metalle, z. B. Eisen (5 bis 10 mg), Mangan (1 mg), Zinn(IV) (2 mg) in den untersuchten Grenzen nicht stört. Die Extraktion des Kupfers erfolgt aus schwefelsaurer Lösung, die des Bleies aus dem filtrierten wäßrigen Rückstand von der Kupferbestimmung nach Zugabe von Citronensäure und der üblichen Einstellung, während das Zink schließlich nach entsprechender Vorbehandlung aus dem filtrierten wäßrigen Rückstand von der Bleibestimmung extrahiert wird.

E. Abrahamczik[84] reichert Kupfer und Blei in Wässern durch Ex-

traktion mehrerer Proben zu je $^1/_2$ l Wasser mit derselben Menge Dithizon an. Die Dithizonate mit dem Reagensüberschuß werden mit Salzsäure behandelt. Der nicht zerstörte Kupferkomplex wird vom überschüssigen Dithizon befreit und colorimetriert. Die salzsaure, Zink und Blei enthaltende Lösung wird schwach ammoniakalisch gemacht und mit Dithizon ausgeschüttelt. Der Extrakt wird in zwei gleiche Teile geteilt und der eine Teil mit Ammoniumsulfid-, der andere mit Ammoniumcyanidlösung behandelt. Beim ersten bleibt die Zink-, beim zweiten die Bleifärbung bestehen.

Bezüglich der Anwendung der Mischfarbentitration zur Bestimmung von Kupfer und Zink, die von *H. Grubitsch* und *J. Sinigoj*[42] untersucht wurde, sei auf den Abschnitt Zink verwiesen.

Ausführliche Untersuchungen über die Bestimmung kleiner Mengen Kupfer, Blei und Zink in biochemischen Materialien, die Vorbereitung der Proben, sowie das Vorkommen dieser Metalle in pflanzlichen Produkten liegen von *J. Schwaibold* und Mitarbeitern[38] vor. Die Extraktion des Kupfers erfolgt in üblicher Weise aus der sauren Lösung. Diese wird dann alkalisch gemacht und unter Kaliumcyanidzusatz das Blei extrahiert. Um Zink zu bestimmen, werden Zink und Blei gemeinsam ausgeschüttelt und das Bleidithizonat mit Natriumsulfidlösung ausgewaschen. Die Dithizonate von Kupfer und Zink und das freie Dithizon des angesäuerten Bleidithizonats werden im *Pulfrich*-Photometer gemessen.

Über die Bestimmung von Kupfer (Zink und Blei) in Staub und Rauch wird von *S. Moskowitz* und *W. J. Burke*[44] berichtet (Näheres vgl. Abschnitt Zink).

E. B. Sandell[28] beschreibt die quantitative Analyse von Erzen auf Kupfer, Zink und Blei mit Hilfe des Dithizonverfahrens. Nach erfolgtem Aufschluß werden aus der auf $p_H = 8{,}5$ eingestellten, citrathaltigen Lösung Kupfer, Zink und Blei [sowie Nickel, Kobalt, Cadmium, Quecksilber, Wismut, Zinn(II), Thallium(I), Palladium] gemeinsam extrahiert. Durch Schütteln mit $^1/_{100}$ n-Salzsäure werden die Dithizonate des Zinks, Bleies, Cadmiums zersetzt, während Kupfer, Nickel und Kobalt in der Tetrachlorkohlenstoffschicht verbleiben. Aus der schwach sauren Lösung kann Zink nach Einstellung auf $p_H = 4$ extrahiert werden, indem man Blei mit Kaliumjodid oder besser mit Natriumthiosulfat tarnt. Blei wird in üblicher Weise in kaliumcyanidhaltiger Lösung bestimmt. Das Kupfer wird nach der extraktiven Titration bei $p_H = 3{,}5$ von Kobalt und Nickel getrennt und nach dem Mischfarbenverfahren bestimmt.

Zur Bestimmung von Kupfer, das in der Größenordnung bis etwa $2 \cdot 10^{-4}$% als Verunreinigung im *Feinzink* enthalten sein kann, empfehlen *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[36] das Mischfarbenverfahren. Der Vorteil besteht neben der Genauigkeit und Einfachheit auch darin, daß an Stelle der sonst erforderlichen großen Einwaagen von 100 g und mehr solche

von 1 bis 5 g genügen. Silber, das im Zink in der Regel Gehalte von $10^{-3}\%$ nicht übersteigt, kann durch stufenweise Extraktion mit sehr kleinen Mengen Dithizonlösung entfernt werden, da es vor dem Kupfer reagiert. Geringe, in der wäßrigen Lösung noch verbleibende Silberreste werden mitextrahiert und die Dithizonate von Silber und Kupfer mit $^1/_2$ n-Salzsäure geschüttelt, wobei das Silberdithizonat zersetzt wird. Bei Vorhandensein größerer Silbermengen verwendet man zur Extraktion des Silbers zuerst eine stärkere Dithizonlösung und erst gegen Ende die verdünntere.

Zink.

Eine Methode zur Bestimmung kleiner Zinkmengen gibt *P. L. Hibbard*[29] an, der durch Extraktion in alkalischer Lösung mit Dithizonchloroform Mengen von 1 bis 100 γ ermitteln kann. Eisen, Calcium und Phosphorsäure werden durch Ammoniumcitrat in Lösung gehalten, Kupfer oder Blei durch nachträgliche Behandlung des Extrakts mit $^1/_2$ n-Salzsäure bzw. 5%iger Natriumthiosulfatlösung abgetrennt, wobei Zink jeweils in die wäßrige Phase übergeht und daraus wieder extrahiert werden muß. Kobalt und Nickel stören. Die quantitative Bestimmung des Zinks im rotgefärbten Auszug erfolgt entweder colorimetrisch oder durch Titration mit Brom.

Wesentlich einfacher und vor allem spezifischer dürfte hier das von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[19, 22] schon früher beschriebene Nachweis- und Bestimmungsverfahren für kleine Zinkmengen sein, nach welchem durch Tarnung mit Natriumthiosulfat und Kaliumcyanid und Extraktion aus schwach saurer, mit Acetat gepufferter Lösung praktisch neben allen anderen Metallen außer größeren Mengen Cadmium das Zink sicher und genau isoliert werden kann.

G. Grubitsch[40] beschreibt die Anwendung des Dithizonverfahrens zur Erfassung der Heißwasserkorrosion von Zink im Schnellprüfverfahren. Es wurde festgestellt, daß die in der Flüssigkeit (kolloidal) gelösten Korrosionsprodukte nach dem Mischfarbenverfahren sehr gut mit einem mittleren Fehler von $\pm$ 3% bestimmt werden können.

Zur Bestimmung von Zinkspuren im Wasser arbeiten *G. Gad* und *K. Naumann*[55] mit einer alkoholischen Dithizonlösung. Kupfer beeinträchtigt schon von 1 mg/l an die Bestimmung, indem es grünliche bis braune Farbtöne gibt. Die Störung könnte auf sehr einfache Weise durch Tarnung des Kupfers mit Natriumthiosulfat in acetatgepufferter Lösung behoben werden.

In biologischen Substanzen und natürlichen Wässern werden nach *N. L. Allport* und *C. D. B. Moon*[56] Zinkspuren aus der mit Weinsäure und alkoholischer Resorcinlösung versetzten, auf $p_H = 9$ (Thymolblau) eingestellten Probe mit einer Chloroform-Dithizon-Lösung erschöpfend extrahiert. Die Bestimmung des Zinks selbst erfolgt nach ziemlich umständ-

licher Weiterbehandlung durch Fällung mit Chinaldinsäure und Colorimetrieren des gelösten Niederschlages. Nach den Erfahrungen der Verfasser ist die Extraktion des Zinks zu seiner unmittelbaren Bestimmung nicht sehr geeignet, einesteils wegen der Störung durch Begleitmetalle (vor allem Kobalt und Nickel), anderseits — bei Wässern — wegen der umständlichen Handhabung größerer Volumina. Man könnte sich jedoch vorstellen, daß unter Zuhilfenahme der von *Fischer* und *Leopoldi*[19] beschriebenen, für Zink spezifischen Bestimmungsmethode, gegebenenfalls durch Anwendung einer doppelten Extraktion, das Verfahren wesentlich einfacher zu gestalten wäre.

Über die Bestimmung von Zinkspuren im Menschenblut berichtet *E. H. Vogelenzang*,[57] der nach Zerstörung der organischen Substanz auf nassem oder trockenem Wege die alkalisch gemachte Lösung des Rückstandes mit Tetrachlorkohlenstoffdithizonlösung ausschüttelt. Das dabei mitextrahierte Kupfer bleibt beim Behandeln des Extrakts mit 2 n-Salzsäure in der Tetrachlorkohlenstoffschicht, während Zink in die wäßrige Phase übergeht, dort wieder mit Dithizon extrahiert und im *Pulfrich*-Photometer gemessen wird. Andere Metalle, z. B. Blei, die unter normalen Umständen im Blut nicht vorkommen, wurden hierbei nicht berücksichtigt. Die Trennung von Begleitmetallen würde wohl auch hier vorteilhafter durch Anwendung einer schwach sauren, gepufferten Lösung und Tarnung mit Natriumthiosulfat nach *Fischer* und *Leopoldi*[19] geschehen können, ebenso wie bei dem Vorschlag von *R. A. Caughey* und Mitarbeitern.[41] Diese tarnen das Blei mit Natrium-diäthyl-dithiocarbaminat und extrahieren mit einem Überschuß von Dithizon in Tetrachlorkohlenstoff, um das Kupfer zu beseitigen. In der wäßrigen Lösung wird ebenfalls wieder unter Zusatz von Carbamatlösung in schwach ammoniakalischer Lösung mit Dithizonüberschuß ausgeschüttelt. Die vom Dithizonüberschuß befreite Lösung wird in einem *Duboscq*-Colorimeter mit einer in der gleichen Weise hergestellten Standardlösung verglichen. Die Farbe des Zink-Dithizon-Komplexes wird von den Verfassern als sehr stabil bezeichnet.

Diese Methode der Tarnung von Blei mittels Carbamats wurde von *H. Cowling* und *E. J. Miller*[80] näher untersucht und als colorimetrisches Mischfarbenverfahren ausgebildet. Es wird eine merkliche Beeinträchtigung der intensiven Farbe des Dithizonextrakts durch das Carbamat festgestellt, die aber bei Einhaltung konstanter Bedingungen bei allen Extraktionen, insbesondere auch der Vergleichslösung, nicht stört. Mengen zwischen 9 und 50 γ wurden einwandfrei bestimmt. Mit dem von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[19] vorgeschlagenen Weg der Tarnung durch Natriumthiosulfat scheinen die Verfasser aus nicht näher bekannten Gründen nicht recht zum Ziele gekommen zu sein.

Die Anwendung der Mischfarbentitration mit Dithizon für die Bestimmung von Zink in Trinkwasser (neben Kupfer und Blei) und in

homöopathischen Präparaten wird in einer längeren Arbeit von *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*[70] beschrieben. Nach der angegebenen Vorschrift werden Kupfer und Blei einzeln nach bekannten Methoden bestimmt, während Zink durch Abzug des Bleiwertes von der Summe Blei + + Zink ermittelt wird. Verfasser finden bei der Titerstellung, daß Blei und Zink zum Dithizon kein stöchiometrisches, wohl aber ein konstantes Verhältnis haben.

In recht ähnlicher Weise gehen *S. Moskowitz* und *W. J. Burke*[44] vor, die Zink, Blei (und Kupfer) in Staub und Rauch bestimmen. Sie extrahieren zuerst aus einer kaliumcyanidhaltigen Lösung das Blei allein. Zink und Blei werden aus einer zweiten Probe bei $p_H = 8$ gemeinsam extrahiert, der vorher erhaltene Bleiwert wird von der Summe abgezogen. An Proben, die nicht mehr als 50 γ der beiden Metalle enthielten, konnten Bestimmungen mit einer Genauigkeit von $\pm$ 1 γ ausgeführt werden. Verfasser extrahieren vorhandenes Kupfer gemeinsam mit dem Blei und Zink, führen die beiden letzteren durch Säurebehandlung in den wäßrigen Anteil über und bestimmen Kupfer aus dem Chloroformextrakt. Dieses Verfahren dürfte kaum Vorteile gegenüber der bekannten Extraktion des Kupfers aus saurer Lösung haben und läßt sich nur bei kleinen Gehalten durchführen.

Die Bestimmung von Zink (neben anderen Metallen) in Erzen nach dem Dithizonverfahren beschreibt *E. B. Sandell*.[28]

Zink, Kupfer und Blei (letzteres am ungenauesten) bestimmt *A. J. van Duuren*[71] nach der Mischfarbenmethode durch Ausmessung der Dithizonextrakte (Tetrachlorkohlenstoff) im *Lovibond*-Tintometer.

Über die Anwendung des Dithizonverfahrens zur Bestimmung von Zink neben Kupfer nach Mitteilung von *R. Strohecker* und Mitarbeitern[27] sei auf den Abschnitt Kupfer verwiesen.

Die Mischfarbentitration zur Bestimmung von Zink und Kupfer wurde von *H. Grubitsch* und *J. Sinigoj*[42] näher untersucht. Durch Veränderung des Kupfergehaltes der Probelösungen bei gleichbleibender Menge an Dithizonlösung stellen Verfasser fest, daß der Analysenfehler bei einem bestimmten Verhältnis von Metalldithizonat : Dithizon, etwa in der Gegend neutralgrauer Farbtönungen, am geringsten wird. Diese Färbung bezeichnen sie als „empfindliche Mischfarbe" und schlagen vor, die Probe bis zu ihrem Auftreten mit der Dithizonlösung zu titrieren und für die Ausführung der Vergleichstitration die gleiche Menge an Dithizonlösung vorzulegen. Auf diese Weise werden Titrationsgenauigkeiten von $\pm$ 2,5% bei Zink und $\pm$ 1,5% bei Kupfer erreicht. Die Änderung des Fehlers in Abhängigkeit von der Mischfarbe, d. h. also dem Verhältnis Metalldithizonat : freiem Dithizon, wird in sehr anschaulicher Weise graphisch dargestellt. Nach den Erfahrungen der Verfasser erhält man auch ausgezeichnete Ergebnisse, wenn man nach dem Vorschlag von *H. Fischer*

und *G. Leopoldi*[19] arbeitet und die Werte ermittelt, bei denen die Farbgleichheit zwischen Probe- und Vergleichslösung eben noch nicht erreicht bzw. eben überschritten wird.

H. Westerhoff[43] beschreibt die Bestimmung kleiner Mengen Blei und Zink in Erntesubstanzen, Böden und tierischen Organteilen. (Bezüglich der Ermittlung von Blei sei auf den Abschnitt Blei verwiesen.) Zinkmengen von 1 bis 20 γ in 5 bis 10 g Probenmaterial konnten mit einer Genauigkeit von $\pm$ 5 bis 10% bestimmt werden. Die Bestimmung erfolgt durch Messung der nach Zersetzung des Dithizonauszuges mit Salzsäure erhaltenen grünen Lösung im Stufenphotometer (S 50 für die grüne Farbe des freien Dithizons). Auf die von *Fischer* und *Leopoldi*[19] vorgeschlagene spezifische Zinkreaktion wird kurz hingewiesen.

Über die Bestimmung von Zink (neben Kupfer und Blei) in biochemischen Substanzen berichten *J. Schwaibold* und Mitarbeiter.[38] (Näheres vgl. unter Abschnitt Kupfer.)

Zur Bestimmung von Zink in Zinnbabbiten tarnt *B. Kolodub*[89] ebenfalls die störenden Metalle mit Natriumthiosulfat bei $p_H = 4$ bis 5. Durch weitere Tarnung mit Natriumthiosulfat kann die Methode auch auf Bleibabbite angewandt werden.

Kobalt.

Arbeiten über die quantitative Bestimmung von Kobalt nach dem Dithizonverfahren liegen nicht vor. Zum qualitativen Nachweis kleiner Mengen in homöopathischen Heilmitteln wird diese Methode von *B. Bleyer* und Mitarbeitern[52] benutzt. (Vgl. hierzu auch Abschnitt „Allgemeines".)

Wismut.

Über die Bestimmung von Wismut in biologischem Material wird von *D. M. Hubbard*[65] berichtet. Aus der unter Zusatz von etwa 1 mg Kupfer trocken oder naß aufgeschlossenen Probe wird das Wismut zunächst zusammen mit den übrigen fällbaren Metallen (Blei, Kupfer) mit Schwefelwasserstoff ausgefällt, der Niederschlag in Salpetersäure (10%) heiß gelöst und aus der mit Ammoniak und Kaliumcyanid auf $p_H = 9{,}5$ (Thymolblau) eingestellten Lösung Wismut und Blei mit Chloroform-Dithizon-Lösung extrahiert. Die vereinigten Dithizonextrakte werden mit Salpetersäure (1%) zersetzt, der Wismut und Blei enthaltende wäßrige Anteil auf $p_H = 2$ gebracht und Wismut extrahiert (ohne Blei). Zur Bestimmung von Wismut, die nach dem Mischfarbenverfahren im Spektrophotometer von Bausch und Lomb in ähnlicher Weise, wie vom Verfasser früher bei Blei beschrieben,[32] erfolgt, wird das Wismutdithizonat nochmals mit Salpetersäure (1%) zersetzt und dann aus der mit Ammoniak-Cyanid-Mischung alkalisch gemachten Lösung in definierter Weise extrahiert. Vom Verfasser werden Beleganalysen gebracht, aus denen die einwand-

freie Bestimmung von 0 bis 500 γ Wismut in Urin und Blut hervorgeht. Voraussetzung hierfür ist die Einhaltung bestimmter Analysenbedingungen, die genauer beschrieben werden.

J. F. Reith und *C. P. van Dijk*[66] befassen sich mit der Anwendung der extraktiven Titration mit Dithizon (in Chloroform) für Wismutbestimmungen, insbesondere im Urin. Mengen von 2 bis 200 γ Wismut können gemessen werden, wenn man in gepufferten Lösungen, die kein Cyanid und Citrat enthalten, bei $p_H = 4$ arbeitet. Bei Gegenwart größerer Mengen von Blei (über 100 γ) werden zu hohe Werte erhalten. Die Verfasser bestätigen auch für Wismut die frühere Wahrnehmung von *Fischer* und *Leopoldi*,[8] daß der Dithizonverbrauch und die Farbe des Dithizonats bei der Extraktion stark vom p_H-Wert der wäßrigen Lösung abhängen. Es wurde bei $p_H = 7{,}5$ etwa die Hälfte der Dithizonmenge verbraucht, die bei $p_H = 4$ erforderlich war; die Farbe war im ersten Falle tiefrot, im zweiten orange. Verfasser schließen auf das Bestehen von zwei Wismutdithizonaten und halten das Auftreten einer Enolverbindung in schwach alkalischer Lösung für möglich, wenn sie es auch nicht als erwiesen ansehen.

B. Bleyer und Mitarbeiter[53] benutzen die Dithizonmethode zum qualitativen Nachweis kleiner Mengen Wismut in homöopathischen Heilmitteln (vgl. hierzu Abschnitt „Allgemeines").

Blei.

In einer zusammenfassenden Arbeit geben *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[74] einen Überblick über die eigenen Erfahrungen und diejenigen anderer Autoren zur Anwendung des Dithizonverfahrens für den Nachweis und die Bestimmung kleiner Bleimengen für sich oder neben einer Reihe von anderen Metallen. Der Arbeit ist eine ziemlich umfassende Literaturübersicht angefügt, auf die hier verwiesen sei.

Das colorimetrische Einfarbenverfahren ist im wesentlichen in der von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[2] früher beschriebenen Form bestehen geblieben. Eingehend untersucht wurden die Reinheit der verwendeten Reagenzien[32, 20, 10] sowie Wege zu ihrer Reinigung bzw. zur Vermeidung störender Verunreinigungen. Unrichtige Ergebnisse können auch durch die Gegenwart oxydierender Substanzen, Säure-[46] oder Metallgehalt des Filterpapiers, Verwendung ungeeigneten Gefäßmaterials[18] usw. entstehen. Bei der Bestimmung wird in bekannter Weise verfahren. Zur Beseitigung der Störung durch oxydierende Substanzen schlagen *H. Kraft-Ström* und Mitarbeiter[31] Zusatz von Natriumthiosulfat an Stelle von Hydroxylaminhydrochlorid vor. Nur bei annähernd bekanntem Bleigehalt ist der Vorschlag von *H. Müller*,[46] das Blei durch einmalige Extraktion zu entfernen, zu empfehlen, weil zur vollständigen Umsetzung ein erheblicher Dithizonüberschuß erforderlich ist. Für das *Colorimetrieren* wird von *H. Müller*[46]

allgemein die nach seiner Ansicht oxydationsbeständigere Rotfärbung des Bleidithizonats empfohlen. Nach den Untersuchungen der Verfasser sowie auch von *J. Gangl* und *E. Liedl*[20] tritt schon nach verhältnismäßig kurzer Zeit, insbesondere bei Tageslicht, eine Veränderung der roten Lösung ein, wogegen Lösungen des freien Dithizons durch Überschichten mit Säuren stabilisiert werden können. Fehlerquellen bei der Bleibestimmung können durch Zurückbleiben von Dithizon bei ungenügendem Auswaschen des Extrakts sowie durch Bleiverluste als Folge des Auswaschens mit Kaliumcyanidlösung entstehen. Im ersten Falle sind nach *P. A. Clifford* und *H. J. Wichmann*[18] die Werte um 0,08 bis 0,4 γ zu hoch; nach Ansicht von *Fischer* und *Leopoldi*[74] kann durch Colorimetrierung der Rotfärbung bei Vorschalten eines geeigneten Filters der Fehler weitgehend ausgeschaltet werden. Der Fehler macht sich bei Anwendung von Chloroform stärker bemerkbar, wenn auch, wie z. B. von *O. B. Winter* und Mitarbeitern,[14] größere Volumina einer stärkeren Waschlösung genommen werden. Im zweiten Falle werden je nach Lösungsmittel und Schütteltechnik z. B. von *Clifford* und *Wichmann*[18] Bleiverluste von 0,6 bis 0,8 γ, von *Winter* und Mitarbeitern[14] 1,2 bis 1,8 γ und von *Fischer* und *Leopoldi*[74] 1,0 γ gefunden. In der Praxis hebt sich der Fehler jedoch bei gleichartiger Behandlung von Probe- und Vergleichslösung auf.

Das colorimetrische Mischfarbenverfahren von *Clifford* und *Wichmann*[18] vermeidet diese Fehler, hat aber den Nachteil, daß eine genaue Einstellung des p_H-Wertes erforderlich ist, was durch zweimalige Extraktion ermöglicht wird. Die Bestimmung erfolgt entweder durch visuellen Vergleich mit Standardlösungen bekannten Bleigehaltes und bestimmter Mischfarbe oder durch Benutzung eines Absolutcolorimeters, im zweiten Falle unter Voraussetzung der Konstanz der verwendeten Dithizonlösung. *H. Fischer* empfiehlt die z. B. bei Kupfer[36] und Zink[19] angewendete Mischfarben*titration*, bei der die gleiche Menge Dithizonlösung mit einer Bleisalzlösung bekannten Gehaltes vom $p_H = 9{,}5$ bis 10 auf die gleiche Mischfarbe titriert wird. Zur Extraktion wird eine verdünnte Lösung von Dithizon in Chloroform verwendet, um den Übergang des Überschusses an freiem Dithizon in die wäßrige Schicht zu vermeiden. Die Fehlerbreite bei der Titration wurde von den Verfassern in ähnlicher Weise, wie es von *Grubitsch* und *Sinigoj*[42] bei Kupfer und Zink beschrieben ist, bestimmt und überraschend klein gefunden. Der Einfluß des p_H-Wertes tritt bei Anwendung eines Dithizonüberschusses, der praktisch immer vorhanden ist, stark zurück. So wurde von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[74] gefunden, daß auch große Mengen von Kaliumcyanid die Bleibestimmung nicht stören, was bei der oft notwendigen Tarnung sehr großer Überschüsse von Schwermetallen von entscheidender Bedeutung sein kann. Auf diese Weise ist z. B. die Bestimmung von Spuren Blei in Zink ohne Schwierigkeiten möglich.

Eine ganze Reihe von oxydierenden Stoffen kann bekanntlich die Bestimmung stören. Dazu gehören neben freien Halogenen, Nitriten, Chromaten, Cyanaten, Peroxyden usw. auch Kupfer und dreiwertiges Eisen, über deren Wirkung von *H. A. Liebhafsky* und *E. A. Winslow*[25] bzw. *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[21] schon berichtet wurde. Nach den neueren Untersuchungen der beiden letzteren Autoren läßt sich durch kurzes Aufkochen mit Hydroxylaminhydrochlorid jede Störung in dieser Beziehung beseitigen. Bei Anwesenheit von Eisen erübrigt sich der Vorschlag von *Kraft-Ström* und Mitarbeitern,[31] Stickstoffatmosphäre zu verwenden, wenn durch Einhaltung kurzer Extraktionszeiten die nachträgliche Aufoxydation des Eisen(II)-cyanids vermieden wird.

Die Grenzverhältnisse für den Nachweis von Blei neben Wismut und Zinn(II) ließen sich durch Anwendung eines großen Kaliumcyanidüberschusses auf 1:2000 bzw. 1:5000 hinaufsetzen, während bei Einstellung eines p_H-Wertes von 9 (Thymolblauumschlag nach Blau) Blei noch neben der 12000fachen Menge Thallium nachgewiesen werden kann. Für die *quantitative* Bestimmung von Blei neben Zinn(II) gilt noch der Vorschlag des Abrauchens mit Brom und Bromwasserstoffsäure.[2] Neben Wismut in Mengen bis zu 1 mg wird Blei so bestimmt, daß man zuerst bei $p_H = 3$ (Thymolblauumschlag nach Orange bis Gelb) die Hauptmenge des Wismuts abtrennt und nach Einstellung der wäßrigen Lösung auf $p_H = 9$ und Zusatz eines Kaliumcyanidüberschusses ohne Rücksicht auf noch vorhandene Wismutreste, die in dieser alkalischen Lösung nicht mehr reagieren, das Blei extrahiert und bestimmt. Neben Thalliummengen bis zu 500 γ kann das Blei direkt extrahiert werden, weil Blei vor dem Thallium reagiert. Die letzten Auszüge enthalten dabei kleine Mengen Thallium, das aus den vereinigten Dithizonauszügen durch Waschen mit 0,5%iger Kaliumcyanidlösung entfernt wird.

H. Cheftel und *M. L. Panouse-Pigeaud*[47] trennen bei der colorimetrischen Bestimmung von Blei nach der Dithizonmethode in Sardinenkonserven das Eisen mittels Cupferrons ab. Neben 10000 γ Eisen können 10 γ Blei ermittelt werden. Nach einem Vorschlag von *F. Schmitt* und *W. Basse*[48] wird bei Bleibestimmungen in biologischen Substanzen das Eisen durch Lösen des Ascherückstandes in konz. Salzsäure und Ausschütteln mit Äther entfernt. In der eisenfreien wäßrigen Lösung wird das Blei in der üblichen Weise nach dem Dithizonverfahren bestimmt. Eine Trennung des Bleies vom Eisen und Kupfer bei der Bestimmung in biologischen Materialien führt *S. L. Tompsett*[61] so durch, daß die nach Zerstörung der organischen Substanz erhaltene Metallsalzlösung mit Natriumcitrat versetzt, mit Ammoniak alkalisch gemacht und mit Natriumdiäthyldithiocarbamat ausgeschüttelt wird, wobei ein Bleikomplex entsteht, der durch Äther extrahiert werden kann. Der Komplex wird dann mit Schwefelsäure zerstört, das Blei nach entsprechender Be-

handlung colorimetrisch nach der Dithizonmethode bestimmt. Die Anwendung der Dithizonmethode in etwas modifizierter Form zur Ermittlung des Bleigehaltes im Harn wird von *W. Parri* und Mitarbeitern[49] beschrieben. Im Harn sind 0 bis 20 γ Blei in anorganischer Bindung und 40 bis 100 γ in organischer Bindung enthalten. Zur Bestimmung des Gesamtbleies genügen 50 bis 100 ccm Flüssigkeit. Die beiden verschieden gebundenen Bleimengen können in einer Probe nacheinander für sich bestimmt werden. *L. T. Fairhall*[50] unterzieht das Dithizonverfahren für die Bestimmung von Blei in organischen und biologischen Materialien einer kritischen Betrachtung und stellt fest, daß die Tarnung mit Kaliumcyanid schwierig und, beispielsweise bei größeren Mengen Zink, nicht vollständig sei. Diese schon von *H. Müller*[46] getroffene Feststellung ist nach *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[74] darauf zurückzuführen, daß zu wenig Tarnungsmittel angewendet wurde.

K. Bambach und *J. Cholek*[85, 86] elektrolysieren das Blei in biologischem Material mit nachfolgender Bestimmung mit Dithizon oder mit dem Polarographen.

Über die Untersuchung in Bleidithizonlösungen (Chloroform) im Photelometer wird von *Ch. L. Guettel*[62] berichtet. Bei verschiedenen Bleigehalten wurden mit dem 610-mμ-Filter die Extinktionskurven von Lösungen verschiedener Konzentration an Dithizon gemessen, um die größte Empfindlichkeit bei gegebenen Bleimengen festzustellen. Durch Anwendung eines bestimmten Überschusses an Dithizon kann die Zersetzung des Bleidithizonats verhindert werden.

Auch *F. Kozelka* und *E. Kluchesky*[87] messen das Bleidithizonat mit einem Überschuß von Dithizon. Das Verfahren erübrigt auch den Gebrauch von Vergleichslösungen. Es beruht auf der Messung der Extinktion mit zwei Wellenlängen; der Gehalt an Blei kann mit Hilfe eines Nomographen, der mit dem photoelektrischen Colorimeter verbunden ist, ausgewertet werden.

Eine Schnellmethode für Blei im Harn beschreiben *F. Fairhall* und *R. Keenan*[88]. 1 l Flüssigkeit wird mit Ammoniak alkalisch gemacht, das Blei wird als Phosphat mit den Erdphosphaten ausgefällt, die Fällung in Salpetersäure gelöst und das Blei unter Zusatz von Citronensäure mit Dithizonchloroformlösung extrahiert, wieder gelöst, als Chromat gefällt, in Salzsäure noch einmal gelöst, mit Kaliumjodid versetzt und mit $^1/_{50}$ n Natriumthiosulfatlösung aus einer Mikrobürette titriert.

Für die Bestimmung im Trinkwasser wird das Blei aus 5 bis 6 l Wasser in 1-l-Portionen mit Dithizon angereichert und wie vorher behandelt.

Von *D. N. Craig* und *G. W. Vinal*[63] wird die Dithizonmethode zur Ermittlung der Löslichkeit von Bleisulfat in schwefelsauren Lösungen mit Erfolg angewendet. Zur Untersuchung kamen Lösungen von 0,1 bis 50%

Schwefelsäure bei 0 und 25° C. Es wurden bisher unbekannte Maxima und Minima in der Löslichkeitskurve gefunden. Die in der üblichen Weise durchgeführten Bestimmungen ergaben Fehler von nicht über 0,7 γ.

Über die Bestimmung von Blei in pharmazeutischen Präparaten schreibt *K. Bambach*,[75] der die Dithizonmethode als spezifisch, schnell durchführbar und zuverlässig auch bei sehr kleinen Mengen empfiehlt. In einer weiteren Arbeit bringt der gleiche Verfasser[64] Verbesserungsvorschläge zu den einzelnen von *Hubbard* und *Clifford* und *Wichmann* angewandten Arbeitsgängen bei der Bleibestimmung in biologischen Substanzen.

B. Bleyer und Mitarbeiter[62] benutzen für die Bestimmung kleinster Mengen Blei in homöopathischen Heilmitteln die indirekte Titration mit Dithizon und kommen zu befriedigend genauen Ergebnissen.

Der Vorschlag von *W. Müller* und *A. Sieverts*,[68] die Bestimmung von Blei in Zink neben Cadmium, Kupfer und Eisen zur Analyse von Eichproben für die Spektralanalyse nach der Dithizonmethode auszuführen, wurde bereits erwähnt. Die Anwendung des Dithizonverfahrens zur Bestimmung von Blei neben Zink und Kupfer in Staub und Rauch, wie sie von *S. Moskowitz* und *W. J. Burke*[44] beschrieben wird, ist im Abschnitt Zink behandelt, ebenso die Mitteilungen von *A. J. van Duuren*[71] sowie *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*[70] über die mischfarbençolorimetrische Bestimmung von Blei neben anderen Metallen.

H. W. G. van Gilst und *N. E. M. Hagethorn*[63] bestimmen das Blei in Isolierölen mit dem Mikrophotometer von *P. Krumholz* (während sie für Kupfer das colorimetrische Verfahren mit Natriumdiäthyldithiocarbamat vorziehen). Da geringe Mengen von Oxydationsprodukten wahrnehmbaren Einfluß haben, müssen die Kurven vor jeder Lösung neu gemessen werden.

Cadmium.

Von *E. B. Sandell*[58] wird die Bestimmung von Cadmium in Silikatgesteinen in einer gegenüber der seinerzeit von *Fischer* und *Leopoldi*[24] vorgeschlagenen etwas modifizierten Art beschrieben. Es handelt sich hierbei um äußerst geringe Mengen, die nach verschiedenen Angaben[30, 7] zwischen 2 und $5 \cdot 10^{-5}$% liegen. In Einwaagen von 0,5 g können 0,02 bis 0,3 γ Cadmium, entsprechend einem Prozentgehalt von $5 \cdot 10^{-6}$, mit Sicherheit bestimmt werden. Kupfer, Zink, Blei, Zinn(II), Wismut, Silber, Thallium und Kobalt stören in kleineren Mengen nicht. Schwierigkeiten bei der vollständigen Extraktion bei Gegenwart von Mangan konnten durch Zusatz von Hydroxylaminhydrochlorid behoben werden. Das stärkststörende Begleitelement ist Nickel, das schon in verhältnismäßig geringen Mengen mit dem Cadmium in die Endlösung geht und eine braune Färbung hervorruft, die Vergleiche unmöglich macht. Durch einen *sehr schwachen* Ammoniaküberschuß in der Ammoniumcitratlösung wird die Extraktion

des Nickels bei nicht zu großen Mengen verhindert. Es sind in der Probe 0,03 bis 0,4% Nickel zulässig.

In Zink- und Zinklegierungen wird Cadmium von *H. Fischer* und *G. Leopoldi*[39] unter Anpassung des schon früher beschriebenen Verfahrens[24] an den besonderen technischen Zweck bestimmt. Bei Gehalten über $1 \cdot 10^{-2}$% kann die Extraktion direkt aus der bis zur Wiederauflösung des Zinks alkalisch gemachten Lösung erfolgen, während bei kleineren Mengen eine vorherige Sulfidtrennung erforderlich ist.

Über den qualitativen Nachweis kleinster Mengen Cadmium in homöopathischen Heilmitteln berichten *B. Bleyer* und Mitarbeiter[52] (vgl. hierzu Abschnitt „Allgemeines").

Schrifttum.

[1] *Gladstone*, J. chem. Soc. (London) **20**, 435 (1867). — [2] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **12**, 44 (1933). — [3] *G. Rienäcker* und *W. Schiff*, Z. analyt. Chem. **94**, 409 (1933). — [4] *H. Sanford*, *Ch. Sheard* und *A. E. Osterberg*, Amer. J. chim. Path. **3**, 405 (1933). — [5] *J. S. Wassermann* und *J. B. Ssuprunowitsch*, Ukrain. chem. J. **9**, 330 (1934); Z. analyt. Chem. **108**, 346 (1937). — [6] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Angew. Chem. **47**, 90 (1934). — [7] *I.* und *W. Noddack*, Svensk Kem. Tid. **46**, 173 (1934). — [8] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Angew. Chem. **47**, 685 (1934). — [9] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. **96**, 128 (1934); **100**, 129 (1935). — [10] *G. R. Lynch*, *R. H. Slater* und *T. G. Osler*, Analyst **59**, 787 (1934). — [11] *H. Fischer* und *W. Weyl*, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **14**, 43 (1935). — [12] *H. Fischer*, *G. Leopoldi* und *H. v. Uslar*, Z. analyt. Chem. **101**, 1 (1935). — [13] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. **103**, 241 (1935). — [14] *O. B. Winter*, *Helen M. Robinson*, *F. W. Lamb* und *E. J. Müller*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **7**, 265 (1935). — [15] *H. J. Wichmann* und *P. A. Clifford*, J. Assoc. off. agric. Chemists **18**, 315 (1935); Z. analyt. Chem. **109**, 215 (1937). — [16] *W. O. Winkler*, J. Assoc. off. agric. Chemists **18**, 638 (1935). — [17] *D. A. Biddle*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **8**, 99 (1936). — [18] *P. A. Clifford* und *H. J. Wichmann*, J. Assoc. off. agric. Chemists **19**, 130 (1936). — [19] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. **107**, 241 (1936). — [20] *J. Gangl* und *E. Liedl*, Mikrochem., *Molisch*-Festschr., S. 147 (1936); Z. analyt. Chem. **114**, 151 (1938). — [21] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. ges. exp. Med. **97**, 819 (1936). — [22] *H. Fischer*, Angew. Chem. **50**, 919 (1937). — [23] *B. Steiger*, Mikrochem. **22**, 216 (1937). — [24] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Microchim. Acta (Wien) **1**, 30 (1937). — [25] *H. A. Liebhafsky* und *E. A. Winslow*, J. Amer. chem. Soc. **59**, 1966 (1937). — [26] *C. Urbach*, Stufenphotometrische Trinkwasseranalyse. Wien 1937, S. 181 bis 183. — [27] *R. Strohecker*, *H. Riffart* und *J. Haberstock*, Z. Unters. Lebensmittel **74**, 155 (1937). — [28] *E. B. Sandell*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 464 (1937). — [29] *P. L. Hibbard*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 127 (1937). — [30] *V. M. Goldschmidt*, Skrifter Norske Videnskaps-Akad. Oslo, I. Mat. Natur. Klasse, **1937**, Nr. 4, S. 32. — [31] *H. Kraft-Ström*, *K. Wulfert* und *O. Sydness*, Biochem. Z. **290**, 382 (1937). — [32] *D. M. Hubbard*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **9**, 493 (1937). — [33] *P. A. Clifford*, J. Assoc. off. agric. Chemists **21**, 695 (1938). — [34] *F. Rohner*, Helv. chim. Acta **21**, 23 (1938). — [35] *P. L. Hibbard*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **10**, 179 (1938). — [36] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Metall u. Erz **35**, 86 (1938). — [37] *R. Strohecker* und *H. Riffart*, Z. Unters. Lebensmittel **75**, 43 (1938). — [38] *J. Schwaibold*, *B. Bleyer* und *G. Nagel*, Biochem. Z.

297, 324 (1938). — [39] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Metall u. Erz **35**, 119 (1938). — [40] *G. Grubitsch*, Angew. Chem. **51**, 836 (1938). — [41] *R. A. Caughey*, *E. B. Holland* und *W. S. Ritchie*, J. Assoc. agric. Chemists **21**, 196, 204 (1938). — [42] *H. Grubitsch* und *J. Sinigoj*, Z. analyt. Chem. **114**, 30 (1938). — [43] *H. Westerhoff*, Bodenkunde u. Pflanzenernähr. **7**, 370 (1938). — [44] *S. Moskowitz* und *W. J. Burke*, J. ind. Hyg. Toxicol. **20**, 457 (1938). — [45] *R. J. Alexejeff*, Betriebslaboratorium **7** (russ.) **1938**, 415. — [46] *H. Müller*, Z. analyt. Chem. **113**, 161 (1938). — [47] *H. Cheftel* und *M.-L. Panouse-Pigeaud*, Etabl. J.-J. Carnaud, Forges de Basse-Indre, Laborat. de Recherches, Bull. 6 (1938). — [48] *F. Schmitt* und *W. Basse*, Schmiedebergs Arch. exper. Pathol. u. Pharmaz. **189**, 169 (1938). — [49] *W. Parri*, *G. Ferrari Lelli* und *J. Micheli*, Rass. Med. appl. Lavoro ind. **9**, 167 (1938). — [50] *L. T. Fairhall*, Amer. J. publ. Health Nation's Health **28**, 825 (1938). — [51] *H. J. Wichmann*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 66 (1939). — [52] *B. Bleyer*, *G. Nagel* und *J. Schwaibold*, Scientia pharmac. **10**, 121 (1939). — [53] *J. Numata* und *D. Matsukawa*, J. Biochemistry **30**, 395 (1939). — [54] *H. H. Race*, Amer. Inst. electr. Engng. techn. Papers, 39 (1939). — [55] *G. Gad* und *K. Naumann*, Gas- u. Wasserfach **82**, 167 (1939). — [56] *N. L. Allport* und *C. D. B. Moon*, Analyst **64**, 395 (1939). — [57] *E. H. Vogelenzang*, Pharm. Weekbl. **76**, 89 (1939). — [58] *E. B. Sandell*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 364 (1939). — [59] *N. S. Kuzyatina*, Zawodskaya Lab. **8**, 174 (1939). — [60] *A. J. Llacer*, An. Asoc. quim. argent. **27**, 49 (1939). — [61] *S. L. Tompsett*, Biochem. J. **33**, 1231 (1939). — [62] *Ch. L. Guettel*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 639 (1939). — [63] *D. N. Craig* und *G. W. Vinal*, J. Res. nat. Bur. Standards **22**, 55 (1939). — [64] *K. Bambach*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 400 (1939). — [65] *D. M. Hubbard*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 343 (1939). — [66] *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*, Chem. Weekbl. **36**, 343 (1939). — [67] *H. Fischer*, Wiss. Veröff. Siemens-Werken **1940**, Werkstoff-Sonderheft, S. 217. — [68] *W. Müller* und *A. Sieverts*, Spectrochim. Acta (Berlin) **1**, 332 (1940). — [69] *H. Fischer*, Habilitationsschrift. TH. Berlin 1940. — [70] *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*, Pharm. Weekbl. **77**, 813, 842, 865 (1940). — [71] *A. J. van Duuren*, Chem. Weekbl. **37**, 269 (1940). — [72] *J. F. Reith* und *C. P. van Dijk*, Chem. Weekbl. **37**, 186 (1940). — [73] *D. M. Hubbard*, 99. Meeting Amer. chem. Soc. **1940**; Mikrochem. **28**, 338 (1940). — [74] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Z. analyt. Chem. **119**, 161 (1940). — [75] *K. Bambach*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **12**, 63 (1940). — [76] *Gl. O. Stonestreet* und *G. F. Wright*, Canad. J. Res., Sect. B, **18**, 246 (1940); C, **1**, 551 (1941). — [77] *A. G. Assaf* und *W. C. Hollibaugh*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **11**, 695 (1940). — [78] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Chemiker-Ztg. **49/50**, 231 (1940). — [79] *I. M. Kolthoff* und *E. B. Sandell*, J. Amer. chem. Soc. **63**, 1906 (1941). — [80] *H. Cowling* und *E. J. Miller*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 145 (1941). — [81] *W. L. C. van Zweet* und *J. C. Duran*, Chem. Weekbl. **38**, 186 (1941). — [82] *H. Fischer* und *G. Leopoldi*, Metall u. Erz **38**, 154 (1941). — [83] *H. W. G. van Gilst* und *N. E. M. Hagethorn*, De Ingenieur **56**, Nr. 19 E, 61 (1941). — [84] *E. Abrahamczik*, Mikrochemie **25**, 228 (1938). — [85] *K. Bambach* und *J. Chòlák*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 504 (1941). — [86] *J. Chólàk* und *K. Bambach*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 583 (1941). — [87] *F. Kozelka* und *E. Kluchesky*, Ind. Engng. Chem., Analyt. Edit. **13**, 484 (1941). — [88] *L. Fairhall* und *R. Keenan*, J. Amer. Chem. Soc. **63**, 3076 (1941). — [89] *P. Kolodub*, Betriebs-Lab. **9**, 514 (1940) Staatl. Inst. f. seltene Metalle.

Buchbesprechungen.

Die Methoden der Fermentforschung, hgb. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 4. Mit 177 Abb. S. 869—1276. Leipzig: G. Thieme.1940. RM 40,80.

In Fortsetzung der allgemeinen Untersuchungsmethoden der Enzyme bringt die vorliegende Lieferung die Methoden zur Verfolgung der Enzymwirkung. Von den physikalischen und physiko-chemischen Verfahren behandelt *L. Heilmeyer* (Jena) die optischen mit Ausnahme der nephelometrischen, über die *B. J. Krijgsman* (Utrecht) berichtet. Über das Arbeiten mit der Glaselektrode unterrichtet uns *P. Wulff* (Frankfurt a. M.). Es folgen Beiträge von *D. Krüger* (Berlin) über die Ermittlung von Viskosität und Oberflächenspannung, von *K. Linderstrøm-Lang* (Kopenhagen) über dilatometrische Bestimmungen, von *H. Holter* (Kopenhagen) über die Auswertung der Koagulation und von *F. Dickens* (Newcastle) über die manometrische Methodik.

Die nun folgenden chemischen Methoden beanspruchen unser besonderes Interesse, da es sich vor allem um solche der Mikroanalyse handelt. So bringen *M. Steiner* (Göttingen) und *O. Glemser* (Aachen) die Verfahren zur Bestimmung von Alkoholen, Aldehyden und Säuren, *H. K. Barrenscheen* und *J. Pany* (Wien) jene zur Bestimmung der Kohlenhydrate, *G. Haugaard* (Kopenhagen) die Methoden der colorimetrischen Zuckerbestimmung, *J. E. Jorpes* (Stockholm) jene zur Ermittlung der Purinbasen, sowie *W. Graßmann* und *P. Stadler* (Dresden) die titrimetrischen und gasanalytischen Methoden für Aminosäuren. Die biologischen Verfahren endlich behandelt *E. Werle* (Düsseldorf). Daran schließt sich ein Artikel über die enzymatische Histochemie von *K. Linderstrøm-Lang* und *H. Holter* (Kopenhagen).

Der II. Teil der allgemeinen enzymatischen Untersuchungsmethoden ist der Darstellung und Prüfung der Enzympräparate gewidmet. Was die Gewinnung freigelöster Enzyme anlangt, wird jene aus tierischen Organen, Pflanzengeweben und Samen von *H. Kraut* und *A. Weischer* (Dortmund, Münster), jene für wirbellose Tiere von *B. J. Krijgsman* (Utrecht) und die der Bakterien durch *H. C. Werkman* und *H. G. Wood* (Ames, USA.) abgehandelt. Von den allgemeinen Methoden zur Gewinnung wirksamer Zellpräparate besprechen *L. Vogel* und *P. Laeverenz* (München) jene, die durch Verdunsten des Lösungsmittels, und *J. Hartmann* diejenigen, die durch Ausfrieren desselben erhalten werden. Was im besonderen die Bakterien anlangt, macht uns *H. M. Karström* (Helsinki) mit Isolierung und Massenzüchtung spezieller Vertreter derselben sowie mit der Methodik des Arbeitens mit „ruhenden" Bakterien vertraut. *A. Janke*-Wien.

Die Methoden der Fermentforschung, hgb. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 5. Mit 123 Abb. S. 1277—1836. Leipzig: G. Thieme. 1940. RM 56,—.

Im Anschluß an die 4. Lieferung wird die Besprechung der Gewinnung von Enzympräparaten aus Mikroorganismen fortgesetzt, und zwar jene aus Algen und Protozoen durch *V. Czurda* (Prag), aus Hefe durch *R. Nilsson* (Uppsala) sowie aus Schimmelpilzen durch *K. Bernhauer* und *H. Knobloch* (Prag). Die Isolierung von Formelementen des Blutes bespricht *W. Stoll* (Tübingen), die Enzymgewinnung aus tierischen Geweben *F. Dickens* (Newcastle) und *J. Runnström* (Stockholm), jene aus Phanerogamen *K. Wetzel* (Berlin), die Isolierung von lyo- und desmo-Enzymen *E. Bamann*. Die üblichen Methoden für Enzymanreicherung und Enzymtrennung behandelt *E. Bauer* (Stockholm), die Chromatographie *Ch. Grundmann* (Heidelberg), die Zerschäumungsanalyse *Wo. Ostwald* mit *A. Siehr* und *W. Mischke* (Leipzig) und die elektrophoretischen Methoden *H. Theorell* (Stockholm). Vom Standpunkte des chemischen Baues der Enzyme von besonderem Interesse sind die nun folgenden Darlegungen von *H. Kraut* und *A. Weischer* (Dortmund-Münster) über die Aufspaltung der Enzyme in ihre Komponenten, von *K. Myrbäck* über den Nachweis von Atomgruppen in Enzymen und über die Affinitätsverhältnisse der letzteren. In einem Anhang bespricht *H. Hellström* (Stockholm) die Strahlenwirkungen auf Enzyme und *K. F. Bonhoeffer* (Leipzig) Enzymreaktionen in schwerem Wasser.

Der 2. Hauptteil, der den speziellen Methoden der einzelnen Enzyme gewidmet ist, beginnt mit den **Esterasen,** und zwar behandeln *E. Waldschmidt-Leitz* und *A. Schäffner* (Prag) die Lipasen, *R. Ammon* (Königsberg) die Cholinesterase, *O. Th. Schmidt* (Heidelberg) die Tannase, *R. Lambrecht* (Marl i. W.) die Chlorophyllase, *E. Bamann* und *M. Meisenheimer* (Leverkusen) sowie *R. Robison* (London) und *A. Schäffner* (Prag) die Phosphatasen, *Th. Posternak* (Genf) die Phytase, *M. Francioli* und *A. Ercoli* (Mailand) die Lecithasen, *T. Soda* (Tokyo) die Sulfatasen, *E. Bamann* und *R. Ammon* (Königsberg i. Pr.) die stereochemische Spezifität der Esterasen sowie *R. Ammon* deren synthetisierende Wirkung.

Betreffend die **Carbohydrasen** finden sich Beiträge von *R. Weidenhagen* (Berlin) über die allgemeinen Methoden der quantitativen Bestimmung, ferner über Saccharase und Maltase, von *St. Veibel* (Kopenhagen) über die β-Glukosidasen, die Galaktosidasen, die Mannosidase sowie die Trehalase und die Glukuronidase, von *A. Stoll* (Basel) über die herzglykosidspaltenden Enzyme, von *J. Rabate* (Paris) über die Heteroglykosidasen und schließlich von *F. Wrede* (Berlin) über die Thioglukosidase. *A. Janke*-Wien.

Die Methoden der Fermentforschung, hgb. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 6. Mit 92 Abb. S. 1837—2172. RM 33,60. Lieferung 7. Mit 67 Abb. S. 2173—2588. RM 41,60. Leipzig: G. Thieme. 1941.

In Fortsetzung der **Carbohydrasen** behandeln *K. Myrbäck* und *B. Örtenblad* (Stockholm) die Phytoamylasen, *A. Purr* (Prag) die Zooamylasen sowie die Unterschiede zwischen den verschiedenen Amylasen, *R. Weidenhagen* (Berlin) die Fructanasen, Glukanasen und Cytasen, *H. Bock* (Karlsruhe) die Polyuronidasen. Hieran schließt sich eine Besprechung des Enzymsystems Nuclease durch *W. Klein* (Freiburg i. Br.) und der krist. Ribonuclease durch *M. Kunitz* (Princeton, USA.).

Aus der Gruppe der **Amidasen** liegen Einzelartikel vor von *B. Trolle*

(Kopenhagen) über einfache Amidasen, Azylasen und die Hippurikase, von *W. Graßmann* und *P. Stadler* (Dresden) über Glutaminase und Asparaginase, von *W. Klein* über Nucleindesaminasen, von *F. Leuthardt* (Zürich) über Arginase und Histidase, von *A. Schäffner* (Prag) über Phosphaminase sowie von *J. B. Sumner* (Ithaca, USA.) über Urease.

Von den **Proteasen** bespricht *K. Mayer* (Prag) die Peptidasen, *M. L. Anson* (Princeton, USA.) die krist. Carboxypeptidase, *K. Myrbäck* die Methodik der Untersuchung von Pepsin und Trypsin, *J. H. Northrop* (Princeton, USA.) die krist. Proteinasen, *W. Graßmann* und *H. Müller* (Dresden) die Papainasen, *A. Schäffner* (Prag) die Kathepsine, *H. Holter* (Kopenhagen) die Chymase und *E. Abderhalden* (Halle) die Abwehrfermente. Anschließend folgt ein Artikel über die Thrombase und die Blutgerinnung von *E. Wöhlisch* (Würzburg) und über die Oxynitrilase von *H. Albers* (Danzig).

Die große Gruppe von Enzymen, die die biologischen Oxydationen und Reduktionen katalysieren, wird eingeleitet durch die **Oxydoredukasen**, und zwar durch das Enzymsystem der alkoholischen Gärung. Die normalen Gärformen durch lebende Hefe und Cymasepräparate werden durch *R. Nilsson* (Uppsala), die abgeänderten Gärtypen sowie die Reduktionen mittels gärender Hefe und die carboligatischen Wirkungen durch *M. Kobel* und *E. Hackenthal* (Berlin), die bei der alkoholischen Gärung auftretenden Hemmungserscheinungen durch *R. Nilsson* (Uppsala) und die Fragen der direkten Vergärung von Disacchariden sowie der selektiven Gärung durch *E. Bamann* behandelt.

Andere Arten des anaeroben Abbaues sind vertreten durch Beiträge von *E. Boyland* (London) über die Glykolyse und von *K. Bernhauer* und *H. Knobloch* (Prag) über die anoxydativen Bakteriengärungen.

Was die **Dehydrasen** anlangt, finden sich Beiträge von *C. G. Holmberg* (Lund) über die Akzeptormethode, von *F. Schlenk* (Stockholm) über die Kodehydrasen I und II, von *F. B. Straub* (Szeged) über die Succinodehydrase und die C_4-Dicarbonsäuren und von *M. Stephenson* und *D. D. Woods* (Cambridge) über die Hydrogenlyasen. Es folgt ein Abschnitt über die Cytochrome von *H. Theorell* (Stockholm), an den sich ein solcher über die oxytropen Dehydrasen reiht mit Arbeiten von *F. Lynen* (München) über das *Schardinger*-Enzym und die Nucleinsäuredehydrase und von *H. Theorell* über die „gelben Fermente".

An einen den **Oxyhydrasen** gewidmeten Beitrag von *W. Franke* (München) schließen sich die eigentlichen **Oxydasen** an, die in ihrer Bedeutung für den anaeroben Abbau im allgemeinen von *F. Dickens* (Newcastle) und für die oxydativen Gärungen durch *K. Bernhauer* und *H. Knobloch* (Prag) behandelt werden.

Von den isolierbaren Oxydasen besprechen *H. St. Raper* (Manchester) die Chromooxydasen, *J. v. Przylecki* und *R. Truskowski* (Warschau) die Urikase, Allantoinase und Allantoikase und *E. N. Harvey* und *R. S. Anderson* (New Jersey) die Luziferase. Daran schließt sich ein Beitrag von *K. Zeile* (Göttingen) über das eisenhaltige Atmungsferment.

Ein weiterer Abschnitt ist den Enzymen des ersten Angriffes beim Zuckerabbau gewidmet, über die *H. v. Euler* und *K. Myrbäck* berichten. Daran schließen sich die eigentlichen Desmolasen, von denen *K. Lohmann* (Berlin) die Aldolase und Carboxylase, *T. Laine* und *A. I. Virtanen* (Helsinki) die Bakteriendecarboxylasen und *P. Holtz* (Rostock) die Organdecarboxylasen besprechen. Es reiht sich ein Artikel von *F. J. W. Roughton* (Cambridge) über die Kohlensäureanhydratase an.

In den nun folgenden Abschnitten behandelt *K. Lohmann* die Enolase und *F. Wille* (München) die Hydratasen, Mutase und die Glyoxalase.

A. Janke-Wien.

Die Methoden der Fermentforschung, hgb. v. *E. Bamann* (Tübingen) und *K. Myrbäck* (Stockholm). Lieferung 8. Mit 86 Abb. 460 S. RM 46,—. Lieferung 9: Bibliographie. S. 3049—3321. RM 27,30. Leipzig: G. Thieme. 1941.

In Fortführung des Abschnittes über die Hydratasen behandeln *J. Erkama* und *A. I. Virtanen* (Helsinki) die Aspartase. Die anschließenden Abschnitte bringen Beiträge von *K. Zeile* (Göttingen) über Peroxydase und Katalase, von *M. Stephenson* und *D. D. Woods* (Cambridge) über die Hydrogenase, von *Th. Bersin* (Marburg a. d. Lahn) über das Thiol-Disulfid-System, von *P. Holtz* (Rostock) über die Ascorbinsäure und von *F. Lynen* über chinonartige Stoffe.

In der nun folgenden Abteilung über **Assimilation** wird die CO_2-Assimilation der grünen Pflanzen durch *M. Steiner* (Göttingen), jene der autotropen Bakterien durch *H. Engel* (Münster) und die Stickstoffassimilation durch *T. Laine* und *A. I. Virtanen* (Helsinki) behandelt. Beiträge von *J. B. Sumner* (Ithaca, USA.) über Antienzyme und von *W. Langenbeck* (Dresden) über Fermentmodelle beschließen den 2. Hauptteil.

Der 3. Hauptteil ist den Ezymen in der **Industrie** und in der **Klinik** gewidmet. Es werden zunächst die Enzymwirkungen in den einzelnen Industrien und Gewerben besprochen, und zwar in den Gärungsindustrien durch *H. Haehn* (Berlin), in der Fettindustrie durch *E. Hoyer* (Rostock), in der Malzextrakt- sowie in der Textil- und Lederindustrie durch *S. Preiß* (Breslau), in der Müllerei und im Honig durch *H. Thaler* (München), in der Milchwirtschaft durch *W. Grimmer* (Königsberg i. Pr.), in der pharmazeutischen Industrie durch *F. Eichhorn* (München) und *H. Moser* (Landau/Pfalz) und in der Fruchtsaftindustrie durch *A. Mehlitz* (Berlin-Dahlem). An einen Beitrag über die klinischen Enzymbestimmungsmethoden von *R. Ammon* und *E. Chytrek* (Königsberg i. Pr.) schließt sich ein solcher über die enzymatischen Karzinomreaktionen von *K. Köhler* (Gießen).

Ergänzungen zu den Enzymen des phosphorolytischen Abbaues von *K. Myrbäck* und zur α-Galaktosidase der Hefe von *R. Weidenhagen* (Berlin) beschließen den Textteil des Werkes.

Die nunmehr als 9. Lieferung erschienene **Bibliographie** entschädigt die Benutzer des Werkes reichlich für die Unannehmlichkeit des Wartens auf die Literaturzitate.

Zusammenfassend kann man feststellen, daß das vorliegende Standardwerk, das unter Mitarbeit namhafter Enzymologen der ganzen Welt in erstaunlich kurzer Zeit zum Abschluß gekommen ist, für alle in der reinen und angewandten Biologie und Biochemie Arbeitenden, also für Botaniker, Zoologen, Lebensmittelchemiker, Pharmazeuten und Mediziner sowie für weite Kreise der Industrie — vor allem der Lebensmitteltechnologie — ein unentbehrliches Hilfsmittel für die Laboratoriumsarbeit darstellt.

A. Janke-Wien.

K. Bernhauer: **Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik.** Zweite, völlig neu bearbeitete und vermehrte Auflage. Mit 88 Abb. X, 170 S. Wien: Springer. 1942. RM 4,80.

Die gute Aufnahme, die das kleine Werk bei seinem Erscheinen gefunden hat, verdient die jetzt vorliegende zweite Auflage zumindest im gleichen Maß.

Dem Referenten will es erscheinen, als ob in der neuen Fassung durch die noch stärkere Beschränkung auf das rein Methodische und die Umarbeitung einzelner Kapitel einer der Zwecke des Buches: „dem Praktikanten im organisch-chemischen Laboratorium einen Überblick über die zur Verfügung stehenden präparativen Methoden vom Gesichtspunkt der Laboratoriumstechnik aus zu geben" noch besser erfüllt worden wäre. Es ist aus mancherlei Gründen notwendig, dem Anfänger ein Buch zur Verfügung zu stellen, aus dem er neben sehr viel spezieller Anleitung auch viel Anregung gewinnen kann. Und beides gibt das Buch von *Bernhauer* reichlichst, ohne den Anfänger durch eine allzu große Fülle von Methoden und Apparaten zu verwirren. Der Inhalt ist aber trotzdem erstaunlich reichhaltig und auch der erfahrenere Chemiker wird manchen wertvollen Hinweis finden können, besonders wenn er nicht ein ständiges Literaturstudium betreibt. Man vermißt kaum eine moderne Methode; zumindest ist ihrer in einem Literaturhinweis gedacht. Das Schwergewicht des Buches liegt im II. Abschnitt, der sich mit den Methoden und Operationen zur Isolierung und Reinigung organischer Substanzen befaßt und mit rund 100 Seiten den Hauptteil ausmacht. Sehr angenehm empfindet man die reichlichen Literaturhinweise (deutsches und ausländisches Schrifttum) und solche auf Herstellerfirmen. Der Referent würde von kleinen Wünschen für zukünftige Neuauflagen die Empfehlung von Kontaktthermometern zur automatischen Temperaturregelung begrüßen; auch ein kleiner Abschnitt über Stativ- und Klemmenmaterial wäre erwünscht. Von diesen und anderen kleinen Änderungs- und Zusatzwünschen abgesehen ist aber das Buch aller Empfehlung wert und seine weiteste Verbreitung erwünscht.

F. v. Wessely-Wien.

J. Heyrovský: **Polarographie.** Theoretische Grundlagen, praktische Ausführung und Anwendungen der Elektrolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode. Mit 252 Abb. i. T. VII, 514 S. Wien: Springer. 1941. RM 36,—; geb. RM 37,80.

In diesem Buche sind überaus reichhaltige Erfahrungen niedergelegt, die weit über das im Titel angegebene engere Gebiet hinausgreifen. Nicht nur hat der Verfasser als einer der (ja man darf wohl sagen, als der eigentliche) Begründer der Polarographie mit seinen zahlreichen Mitarbeitern, unter denen besonders *R. Brdička* zu nennen ist, einen hervorragenden Anteil an der Ausarbeitung der Grundlagen. Es darf sogar ohne Übertreibung gesagt werden, daß der Verfasser das *gesamte* umfangreiche Schrifttum über dieses wichtige Gebiet, das in einem Zeitraum von zwei Dezennien einen nicht leicht übersehbaren Umfang angenommen hat, wohl besser als irgendein anderer Berufskamerad beherrscht. — Man findet daher in diesem Buche eine sorgfältige Darstellung des Verhaltens der verschiedenen Ionen und undissoziierten Moleküle bei der Elektrolyse an der tropfenden Hg-Elektrode, wie es sich im Verlaufe der Stromspannungskurve ausprägt, und lernt damit das Mittel kennen, durch das bei der Elektrolyse von Lösungen unbekannter Zusammensetzung Aufschluß über die vorhandenen Ionen und Stoffe nach Art und Menge gewonnen werden kann. Es werden für die wichtigsten Ionen und Stoffe genaue Arbeitsvorschriften mitgeteilt und in jedem Falle erörtert, wie störende Umstände auszuschalten oder zu berücksichtigen sind. Die kleinere Hälfte des Inhalts (210 S.) ist der theoretischen Seite, 216 Seiten sind dem praktischen Teil gewidmet; 45 Seiten umfaßt die chronologisch geordnete Zusammenstellung des Schrifttums mit 632 Einzelabhandlungen.

Der *theoretische* Teil umfaßt die folgenden Kapitel: Das Prinzip der Elek-

trolyse mit der tropfenden Quecksilberelektrode, Mathematische Analyse der Stromspannungskurve, Hauptvorgänge an der tropfenden Hg-Elektrode, Wasserstoffüberspannung und katalysierte Vorgänge, Maxima an den Stromspannungskurven, Untersuchungen mit nicht-wäßrigen Lösungen, Anwendungen auf rein wissenschaftliche Probleme, Tabelle der Depolarisationspotentiale.

Im *praktischen* Teil sind neben den meisten anorganischen Kationen und Anionen viele Beispiele aus der Analyse organischer Stoffe berücksichtigt. Ein besonders wichtiges Kapitel bildet das über die physiologische und medizinische Eiweißuntersuchung.

Das Werk hat nicht nur für den Analytiker Interesse, sondern es ist auch von Wichtigkeit für die Aufklärung der Vorgänge, die sich an der Grenzfläche zwischen Quecksilber und Lösung in einem elektrischen Felde in und ohne Anwesenheit von oberflächenaktiven Stoffen abspielen. Es ist nach Ansicht des Referenten zu erwarten, daß durch die polarographischen Erscheinungen wichtige Aufschlüsse über den Mechanismus der Adsorption gewonnen werden können, die weit über die unmittelbar in Erscheinung tretenden Wirkungen hinausgehen. Darin liegt sein besonderer Wert, der diesem Buche den Charakter eines Standardwerkes verleiht.

W. Böttger-Hannover.

W. Hückel: **Lehrbuch der Chemie.** 1. Teil: Anorganische Chemie. 2. neubearbeitete Auflage. Mit 69 Abb., 5 Tafeln und 1 farbigen Spektraltafel. XIX, 673 S. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1940. RM 16,—; geb. RM 18,—.

Das bewährte Lehrbuch der Chemie von *W. Hückel* liegt in seinem anorganischen Teil in 2. Auflage vor. Diese weist kleine Verbesserungen und Ergänzungen auf, hingegen wurde der Unterabschnitt über Diffusion vollständig umgearbeitet. Das vorliegende Lehrbuch zeichnet sich u. a. dadurch aus, daß es in einer Weise, die man sonst kaum bei einem anderen Lehrbuch der Chemie findet und die auch für den fortgeschrittenen und erfahreneren Chemiker großen Reiz hat, historische Daten über die für unser Wissen maßgebenden Chemiker bringt und vor allem des öfteren auch die Persönlichkeit der Forscher wohlwollend kritisch charakterisiert. Während der reine Wissensstoff in keinem weiteren Rahmen behandelt wird, als in der normalen chemischen Hauptvorlesung an einer deutschen Universität üblich ist, und somit für den Fortgeschrittenen — für den das Buch nicht gedacht ist — der Ergänzung durch die ausführlicheren Lehrbücher beispielsweise von *Remy* oder *Hoffmann* bedarf, ist besonderes Gewicht auf die Herausarbeitung von einführenden und für das Verständnis des Anfängers unumgänglich notwendigen Kapiteln der physikalischen und technischen Chemie gelegt. Ein weiterer Vorteil des Buches ist die lückenlose Erklärung aller aus dem Griechischen und Lateinischen stammenden Namen und Fachausdrücke, auf die man des öfteren gern zurückgreifen wird. Am Schluß des Lehrbuches sind zahlreiche Abbildungen der gebräuchlichsten chemischen Geräte angefügt, aus denen der Anfänger sich ein klares Bild von Apparaten und Laboratoriumsgeräten machen kann, die er sonst erst im Verlaufe des analytischen und organisch-chemischen Praktikums kennenlernt.

Die Lektüre des Buches wird auch dem fertigen Chemiker Freude bereiten, was nicht zuletzt durch die von manchen anderen Büchern stark abweichende lebendige Darstellungsweise, die bei aller Frische selbsverständlich von strengster Wissenschaftlichkeit ist, bedingt ist. *F. Hecht*-Graz.

W. Hückel: **Lehrbuch der Chemie.** 2. Teil: Organische Chemie. 2. Auflage. Mit 38 Abb., 11 Tafeln. XVI, 621 S. Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. RM 16,—; geb. RM 18,—.

Bereits die erste Auflage dieses den Studenten zu empfehlenden Buches brachte in sorgfältiger Auswahl des Stoffes unter das Studium fördernder Beschränkung des Tatsachenmaterials ein Lehrbuch der organischen Chemie, welches besonders geeignet erscheint, den beginnenden Organiker mit den Grundtatsachen und den hauptsächlichsten Theorien der organischen Chemie bekanntzumachen.

Besonders begrüßenswert erscheint der Versuch, in Form von Fußnoten kurz auf den Lebenslauf und die wissenschaftliche Leistung großer Chemiker hinzuweisen und damit eine richtige Einschätzung deren Lebenswerkes anzubahnen.

Die zweite Auflage erscheint, der ersten gegenübergestellt, an vielen Stellen besonders in pharmazeutischer und medizinischer Hinsicht ergänzt; so wurde besonders der Fortentwicklung auf dem Gebiete der Vitamine Rechnung getragen. Ferner wurden dem Buche eine Reihe von Tafeln angefügt, auf welchen methodisch wichtige Synthesen, mit kurzen erläuternden Texten versehen, dargestellt sind. *G. Koller*-Wien.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1942. Mit 22 Abb., 224 S. Berlin: Verlag der Deutschen Arbeitsfront. 1942. RM —,90.

Auch dieses Bändchen des nunmehr schon eingeführten Jahrbuches bringt eine Reihe wertvoller Artikel, von denen nur einige herausgegriffen seien: Chemie in der europäischen Neuordnung, Carbid und seine Verwendung, Die wichtigsten Grundlagen der Photochemie, Der Arbeitseinsatz im Kriege, Psyche und Leistung u. a. m. Eine Reihe von Tabellen, z. B. über Dichten und Löslichkeiten verschiedener fester, flüssiger und gasförmiger Stoffe sowie die wichtigsten maßanalytischen Äquivalente, ergänzt das Werkchen, das nach wie vor bestens empfohlen werden kann. *F. Hecht*-Graz.

G. Kortüm: **Elektrolytlösungen.** Mit 78 Abb., XIV, 483 S. (Physik und Chemie und ihre Anwendungen in Einzeldarstellungen, Bd. V.) Leipzig: Akadem. Verlagsgesellschaft Becker & Erler Kom.-Ges. 1941. RM 26,—; geb. RM 28,—.

Wer das Buch in der Erwartung zur Hand nimmt, daß es eine einer Ährenlese vergleichbare zusammenfassende Darstellung von spärlichen Teilergebnissen auf einem zum Abschluß gebrachten und deshalb der Aktualität entbehrenden Gebiet der physikalischen Chemie biete, wird sich schon durch eine flüchtige Einsichtnahme davon überzeugen können, daß der Verfasser sich eine weit schwierigere Aufgabe gestellt hat. Er will dem Chemiker über den physikalischen Inhalt und die Aussagen einer Theorie Aufschluß geben, die mit deren Hilfe über die Eigenschaften einer elektrolytischen Lösung gemacht werden können. Es wird nur auf die einfachsten thermodynamischen und physikalischen Grundlagen, und zwar unter Hervorhebung ihrer physikalischen Bedeutung sowie ihres Einflusses auf das Endergebnis der Rechnung eingegangen, das mit dem experimentellen Ergebnis in Beziehung gebracht wird. Auf diese Weise bietet sich Anlaß, auf alle modernen Forschungsmethoden einzugehen, um in das Verständnis der Struktur der elektrolytischen Lösungen tiefer einzudringen. Dabei sind auch viele noch umstrittene Fragen einbezogen worden, so daß der Verfasser auch zu Fragen hypothetischen Charakters Stellung nimmt. Gerade dieser Umstand wird dem Chemiker, der

sich mit der chemischen Konstitution wie z. B. der mehrbasischen Säuren, befaßt, reiche Anregung bieten, zumal der Verfasser in seinen Folgerungen über die Gültigkeit einer Annahme und eines damit gewonnenen experimentellen Ergebnisses mit großer Vorsicht zu Werke geht.

Mit Beziehung auf die Berücksichtigung der Literatur hat es der Verfasser so gehalten, daß er, von besonders geeigneten Fällen ausgehend, das Eindringen in die ausgiebige Literatur durch Angabe zahlreicher Literaturstellen und besonders zusammenfassender Arbeiten zu ebnen versucht hat. — Das Werk bietet dem Leser reiche Anregungen für die Behandlung aller Fragen, die sich auf die Struktur homogener Stoffsysteme beziehen, und wird demzufolge nicht ohne bestimmenden Einfluß auf die Gestaltung eines der wichtigsten Kapitel der Chemie sein. — Besonders wird auch der Leser, der für die geschichtliche Seite der experimentellen Forschung Interesse hat, einen lehrreichen Einblick in die reiche Fülle der Forschungsarbeit gewinnen können, die seit dem kühnen Schritt von *Svante Arrhenius* bis zur Aufklärung der Abweichungen, die bei den starken Elektrolyten vom Massenwirkungsgesetz in Erscheinung treten, geleistet worden ist und in diesem Buche in ansprechender Form dargeboten wird.

Über die Reichhaltigkeit des Inhalts bietet die nachstehende Übersicht Aufschluß: 1. Die Entwicklung der Elektrolyttheorie; 2. Die Thermodynamik verdünnter Lösungen; 3. Energetische und molekulare Vorgänge bei der Auflösung eines Salzes; 4. Experimentelle Nachweise für die Unzulänglichkeit der klassischen Dissoziationstheorie; 5. Experimentelle Methoden zur Bestimmung von Dissoziationsgraden und Aktivitätskoeffizienten; 6. Die *Debye-Hückel*-Theorie; 7. Die experimentelle Prüfung der Grenzgesetze; 8. Der „Ionendurchmesser"; 9. Unvollständige Dissoziation starker Elektrolyte; 10. Die Bedeutung der *van der Waals*schen Kräfte für Elektrolytlösungen; 11. Konzentrierte Lösungen; 12. Diffusionspotentiale und Ionenaktivitäten; 13. Einige Anwendungen der Theorie der interionischen Wechselwirkung auf die Auswertung von Meßergebnissen; 14. Säuren und Basen; 15. Dissoziationskonstanten und chemische Konstitution; 16. Die Kinetik der katalytischen Neutralsalzwirkung; 17. Aussalz- und Einsalzeffekte; 18. Die Wechselwirkung zwischen Ionen und Lösungsmittelmolekülen.

Diesem in seiner Art grundlegenden Werke ist weiteste Verbreitung zu wünschen. *W. Böttger*-Hannover.

L. Medicus: **Einleitung in die chemische Analyse.** 2. Heft: Kurze Anleitung zur Maßanalyse. Mit besonderer Berücksichtigung der Vorschriften des DAB. 6 und des Erg.-Bd. 6. Zwölfte, verbesserte Auflage. Bearbeitet von Dr. habil. *Walther Poethke*. Mit einem Geleitwort von Prof. Dr. *W. Böttger*. Mit 7 Abb. i. T. XII, 228 S. Dresden-Leipzig: Th. Steinkopff. 1942. RM 6,—.

Nach einer allgemeinen Einleitung über Wesen der Maßanalyse behandelt der Verfasser zuerst das Kapitel Acidimetrie und Alkalimetrie; diesem stellt er die Theorie der Indikatoren voran, um dann die Wahl des richtigen Indikators an Hand der Titrationskurven zu zeigen. Der Herstellung der hierher gehörigen Maßlösungen sowie ihrer Titerstellung wird große Aufmerksamkeit gewidmet. Bei der Titration der starken Säuren wird die Wahl des richtigen Indikators, die auch von der Konzentration der Maßlösung und der zu titrierenden Säure abhängig ist, mittels der Titrationskurven verständlich gemacht. Ebenso wird der Titrationsverlauf schwacher Säuren durch Titrationskurven von Säuren mit verschieden großer Dissoziationskonstante dar-

gestellt. Die Wahl des richtigen Indikators ergibt sich aus der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration im Äquivalenzpunkte. Es folgen nun die Titrationsbesprechungen von Borsäure, Kohlensäure, Phosphorsäure sowie jener schwachen Säuren, die im deutschen Arzneibuch Aufnahme gefunden haben. Die Titration von Wein, Bier und Tamarindenmus findet Erwähnung als Säurebestimmung in farbigen Flüssigkeiten (Tüpfeln mit Azolitminpapier bzw. Anwendung des Mischindikators Phenolphthalein-α-Naphtholphthalein). Als Beispiel einer in Wasser schwerlöslichen Säure wird die Titration der Kampfersäure in alkoholischer Lösung angeführt. Es folgt nun der Abschnitt, der sich mit der Bestimmung der Basen befaßt. Auch hier wird auf eine verständnismäßig richtige Wahl des Indikators großer Wert gelegt. Nach der Besprechung der Titration von Ammoniak und Pyridin wird ein ausführliches Kapitel der Bestimmung der Alkaloide gewidmet. Im Abschnitt Verdrängungstitrationen (Salze einer schwachen Säure mit starker Base) wird zuerst die Wasserstoffionenkonzentration behandelt, die dem Äquivalenzpunkt entspricht; hierauf werden die Titrationen von Carbonaten, Erdalkalien in löslichen Salzen sowie Erdalkalisalzen organischer Säuren durchgeführt. Hieran schließt sich die Ermittlung der Alkalinität der Asche von Lebensmitteln und Drogen. Als Beispiel der Verdrängung schwacher Basen wird die Titration einiger Alkaloidsalze besprochen. Hierauf folgt die alkalimetrische Esterbestimmung, durchgeführt an Acetylsalicylsäure und Methylsalicylat, ferner die Ermittlung der Säurezahl und Esterzahl in Fetten, Wachsen, Harzen, ätherischen Ölen und Balsamen. Den Schluß der Neutralisationsanalyse bildet die Titration von Chloralhydrat, Formaldehyd, Mercuriamidochlorid und Quecksilberoxycyanid.

Den Abschnitt Oxydations- und Reduktionsanalyse einleitend bespricht der Verfasser zuerst das Wesentliche der Redoxindikatoren, von denen Diphenylanilin, Tri-o-Phenanthrolin-Eisen(II)-sulfat nebst einigen anderen genannt sind, und geht hierauf zur Permanganometrie über; es werden die Bestimmungen von Eisen, Eisen(II)- und Eisen(III)-cyanwasserstoffsäure, Oxalsäure (Calcium), Braunstein, Wasserstoffsuperoxyd, salpetriger Säure und Ameisensäure behandelt. Das nun neuerdings seit Einführung des Redoxindikators „Ferroin" viel verwendete Cer(IV)-sulfat wird als Maßflüssigkeit für Eisen(II), Eisen(II)-cyanwasserstoffsäure, Antimon und Wasserstoffsuperoxyd erwähnt. Von anderen Oxydationsmitteln ist die Verwendung von Kaliumdichromat für die Bestimmung des Eisens mit Diphenylamin als Indikator sowie Kaliumbromat für die Titration von dreiwertigem Arsen und Antimon angegeben.

Im Kapitel Jodometrie sind nach Besprechung der Herstellung der hierher gehörigen Maßlösungen die wichtigsten Aufgaben, die jodometrisch gelöst werden können, in ihrer Durchführung genau beschrieben; hiervon seien nur die mehr pharmazeutisch wichtigen Bestimmungen von Chloramin, Ermittlung von Arsen in Arsacetin und Natrium- und Eisen(III)-kakodylat, Zuckerbestimmung mit *Fehling*scher Lösung sowie die Bestimmung von Ascorbinsäure, Senföl, Antipyrin und Coffein herausgegriffen. Die Bestimmung von Eisen in den verschiedenen pharmazeutisch wichtigen Präparaten wird genau besprochen und auf die diesbezüglichen Fehlerquellen hingewiesen.

Das Kapitel Fällungsanalyse wird eingeleitet durch die Entwicklung der Titrationskurve, die sich aus der Verfolgung der Änderung der Chloridkonzentration bei der Titration mit Silbernitrat ergibt. Der Einfluß, den das Löslichkeitsprodukt des ausfallenden Silbersalzes sowie die Konzentration der Titerlösung auf den Verlauf der Titrationskurve ausüben, wird erwähnt.

Nach Besprechung der *Mohr*schen Halogenidtitration sowie der Silberbestimmung nach *Volhard* ist ein Absatz der Besprechung der Adsorptionsindikatoren gewidmet. Hinsichtlich der praktischen Anwendung der Fällungsanalyse werden hauptsächlich die Titrationsmethoden behandelt, die für die Untersuchung pharmazeutischer Präparate eine Rolle spielen.

Wenn auch in diesem Buche in erster Linie die im deutschen Arzneibuch angewendeten maßanalytischen Bestimmungsmethoden Aufnahme gefunden haben, so wird es nicht nur dem Pharmazeuten, sondern auch dem Studierenden der Chemie bestens anzuempfehlen sein, da einerseits die für das tiefere Verständnis der Maßanalyse so überaus wichtigen theoretischen Grundlagen weitgehendst Berücksichtigung gefunden haben, anderseits die einzelnen Bestimmungsmethoden, die im Buche enthalten sind, so genau und sorgfältig beschrieben sind, daß man sowohl über Chemismus der Methode wie auch über praktische Durchführung bestens informiert ist. Ferner mögen noch anerkennend die zahlreichen Hinweise auf die Originalliteratur Erwähnung finden. *C. Mayr*-Wien.

W. Minder: **Radiumdosimetrie.** Mit 97 Abb. im Text, VII, 183 S. Wien: Springer. 1941. RM 12,—.

Der Verfasser unterscheidet zwischen Dosis-*Messung* und Dosis-*Bestimmung*. Unter dem ersten Ausdruck versteht er die rein experimental-physikalische Aufgabe der Erfassung der Strahlung in absoluten Einheiten, was für die Radiumstrahlungsmessung vor allem in dem Anschluß an die Röntgeneinheiten besteht, während der zweite Ausdruck die Bestimmung der durch die strahlentherapeutischen Maßnahmen am Ort der Wirkung einverleibten Dosis bedeuten soll. Dieser Ausdruck umfaßt somit auch alle medizinischen Fragen, die in der Festlegung der Dosis in der Radiumtherapie eine Rolle spielen. Auf diese wird aber in dem vorliegenden Buch nicht eingegangen. Der behandelte Stoff gliedert sich in folgende Abschnitte: 1. Kurze einführende Darstellung der Radioaktivität, 2. Wirkung der Radiumstrahlen, 3. Grundlagen der Meßmethoden, 4. Medizinische Dosimetrie, 5. Die in der Praxis verwendeten radioaktiven Substanzen. Dazu kommt eine Tabelle der Funktion e^{-x}. Der vierte Abschnitt stellt natürlich den Hauptteil des Buches dar, insbesondere wird aber auch der letzte Abschnitt dem praktischen Mediziner sehr willkommen sein, für den es immer schwer ist, angesichts der Fülle der radioaktiven Elemente, denen er in den rein physikalischen Darstellungen gegenübersteht, sich ein Bild darüber zu machen, welche davon in der Praxis tatsächlich eine Rolle spielen und für welche Anwendungen sie im einzelnen in Frage kommen. Die mathematischen Darstellungen im Hauptteil machen das Buch für den Physiker wertvoll, dem Besprechungen dieser Fragen im allgemeinen schwer zugänglich sind, während der Mediziner sich mehr an die ausgezeichneten und sehr zahlreichen Diagramme halten wird. Auch bezüglich der Apparate ist das Buch mit vielen anschaulichen und sehr guten schematischen Abbildungen ausgestattet. Der Literaturnachweis ist bewußt unvollständig, doch sehr reichhaltig. *B. Karlik*-Wien.

Organismen und Umwelt. 20 Vorträge. Herausgegeben von Dr. *R. Otto* in Gemeinschaft mit Dr. *K. Felix* und Dr. *F. Linke*. 275 Seiten. Dresden und Leipzig: Th. Steinkopff. 1939.

Es handelt sich bei diesem Buch um die Wiedergabe von 20 Vorträgen, die anläßlich der 2. wissenschaftlichen Woche zu Frankfurt am Main von 28. bis 30. Juni 1939 gehalten wurden. Die Vorträge behandeln

in interessanter und fesselnder Art und Weise das gestellte Thema, das in vielen Punkten gerade heute sehr zeitnahe ist und mit vielen, die Allgemeinheit in den letzten Jahren bewegenden Themen enge Berührung hat. Gerade durch die gemeinsame Themengebung der Vorträge wird eine äußerst wirkungsvolle und vertiefte Behandlung erreicht. Verschiedene international anerkannte Wissenschafter kamen zu Wort und brachten in kurzen, prägnanten Vorträgen ihre wesentlichsten Ansichten zum Thema vor. Die im Anschluß an die Vorträge abgeführten Aussprachen, die verschiedentlich eine starke Beteiligung aufwiesen und im Buche auch mit verschiedenen Abbildungen versehen sind, tragen noch zu einer intensiveren Behandlung des Themas bei.

Vorträge wie die von *O.* Frh. *v. Verschner* über Umwelt und Erbanlage, über Rasse und Umwelt von *Ernst Rodenwaldt*, über Änderungen der Umwelt und Wandlungen der Tierwelt im Laufe der Erdgeschichte von *K. Ehrenberg*, über die Seuchen im Schicksal des deutschen Volkes von *K. Kißkalt* u. a. m. beanspruchen nicht nur das Interesse des Fachmannes, sondern auch der Allgemeinheit. Überhaupt ist zu bemerken, daß dadurch, daß auf der Vortragstagung die Vertreter verschiedener Wissenschaftszweige, Mediziner, Biologen, Paläontologen, Physiker, Chemiker usw. zu Worte kamen, eine Behandlung des gestellten Themas erzielt werden konnte, wie sie auf Kongressen von Vertretern nur einer Fachrichtung kaum erreichbar ist. Und gerade in solchen Randgebieten an den Berührungspunkten der verschiedensten Zweige der Naturwissenschaften kann nur eine solche gemeinsame Behandlung des Themas erfolgreich sein.

Ohne Zweifel ist das Buch für viele an dem gestellten Thema interessierte Kreise verschiedenster Fachrichtung weit über einen bloßen Kongreßbericht hinaus äußerst interessant und lesenswert. *H. Zellner*-Wien.

Carl Wilhelm Scheele, Handschriften 1756 bis 1777. Von *C. W. Oseen.* Lichtdruck und Ausdeutung. Beide Bände herausgegeben von der Kgl. Schwedischen Akademie der Wissenschaften, Stockholm. 182 S. Photographien, bzw. 173 S. Text. 1942.

Die wichtigste ältere Quelle über *Carl Wilhelm Scheeles* Leben und Leistung ist die Gedenkrede *C. G. Sjöstens* vom 14. Oktober 1799, erschienen in Stockholm 1801. Weiteren Kreisen wurde *Scheele* aber erst durch das große Werk *A. E. Nordenskiölds* nähergebracht. Diese grundlegende, umfassende, schwedisch und deutsch vorliegende Bearbeitung von *Scheeles* Briefen und Aufzeichnungen hat den Hauptwert auf die Veröffentlichung von *Scheeles* bisher nur teilweise bekannten Briefen gelegt. *Nordenskiöld* hat seinem Buche eine ausführliche Lebensbeschreibung und ein Verzeichnis von *Scheeles* gedruckten Arbeiten vorangestellt. Der chemiegeschichtlich große Wert des Inhalts von *Scheeles* „Briefen" bedingt die hohe Bedeutung, die der *Nordenskiöld*schen Veröffentlichung zukommt. Sie blieb durch Jahrzehnte die *Scheele*-Literatur überhaupt. Vierzig Jahre später, 1931 bis 1934, erschien die Bio- und Bibliographie „*Carl Wilhelm Scheele*, sein Leben und seine Werke" des Referenten. Diese Publikation sollte das Werk *Nordenskiölds* nach mehrfacher Richtung ergänzen. Vor allem wurde angestrebt, ein auf Grund von Nachforschungen möglichst vollständiges Bild des Lebensganges dieses großen Forschers zu geben. Ferner konnte die *Nordenskiöld*sche Bibliographie um fast einhundert Nummern vermehrt werden.

Nunmehr gesellt sich, als Jubiläumsgabe der Königlich-schwedischen Akademie, deren Mitglied *Scheele* war, zu dessen 200. Geburtstage die zwei-

bändige Ausgabe des handschriftlichen Nachlasses (Manuskript) hinzu. Professor Dr. *C. W. Oseen* in Stockholm hat sich der Mühe unterzogen, den bisher am wenigsten bekannten und bearbeiteten Teil des *Scheele*schen Gedankengutes, die handschriftlichen Aufzeichnungen, zu ordnen und zu bearbeiten. Das Ergebnis dieses schwierigen Unternehmens liegt nun in den beiden Bänden, der bildlichen und der textlichen Ausgabe, vor. Die Akademie der Wissenschaften in Stockholm hat damit allen Freunden chemiegeschichtlicher Forschung ein wertvolles Geschenk gemacht. Dieser Doppelband, 182 Bildseiten und 173 Druckseiten, ergänzt und vervollständigt die bisherige *Scheele*-Literatur auf das glücklichste. Wenn irgendwo das Wort von dem Ausfüllen einer vorhandenen Lücke Berechtigung hat, dann hier. Denn *C. W. Oseen* hat nicht nur eine bisher nicht vorhandene paläographische Übertragung geschaffen, sondern auch *Nordenskiölds* bisherige Wiedergabe der „Laboratoriumsnotizen" vervollständigt und berichtigt. Die beiden Bände sind sowohl druck- als auch bildtechnisch hervorragend ausgestattet. Durch die photographische Wiedergabe dieses Teiles von *Scheele*s Schriften sind auch die handschriftlichen Aufzeichnungen allgemein zugänglich geworden. Die gleichzeitige Übertragung dieser schwierig zu lesenden und zu deutenden Texte ist ein großes Verdienst *C. W. Oseens*. Es wäre zu begrüßen, wenn in Bälde eine gleichwertige Bearbeitung des handschriftlichen Nachlasses aus den Jahren 1778 bis 1786 folgen könnte. Von besonderer chemiegeschichtlicher Bedeutung ist es, daß es dem Bearbeiter, Prof. *Oseen*, gelungen ist, für mehrere Stellen der handschriftlichen Aufzeichnungen *Scheele*s die Herkunft nachzuweisen. Damit ist mehrfach auch der Hinweis gegeben, wo der Anlaß zu vielen *Scheele*schen Versuchen zu finden ist. Außerdem ist es *Oseen* gelungen, auf Grund bestimmter „Ausdrücke" einzelne Textstellen zeitlich festzulegen. *C. W. Oseen* ist beizupflichten, wenn er für größere, zusammenhängende Textstellen die *Nordenskiölds*che Bezeichnung „Laboratoriumsnotizen" ablehnt. Er hat auch mehrfach den Beweis hierfür erbracht. Aber alle Textstellen als „Laboratoriumsnotizen" abzulehnen und der Satz: „Unter *Scheele*s Handschriften gibt es keine Laboratoriumsaufzeichnungen" erscheint doch mit Rücksicht auf Inhalt und Beschaffenheit mehrerer Textstellen noch einer weiteren Erhärtung und Beweisführung bedürftig. Soll *C. W. Scheele* von 1772 bis 1786 wirklich keine kurzen, schlagwortartigen Aufzeichnungen während der Arbeit im Laboratorium oder während der beruflichen Tätigkeit in den Apotheken zu Malmö, Stockholm, Uppsala und Köping gemacht haben? Wenn ja, dann müssen einzelne von ihnen unter den von *Oseen* wiedergegebenen Textstellen sein. Wenn nein, dann wäre *Oseens* Auffassung eine neuerliche Bestätigung von *Scheele*s ungeheurem Gedächtnis für chemische Vorgänge. Den Ausführungen des Herausgebers über *Nordenskiölds* „Datierungsprinzipien" kann nur zugestimmt werden. Durch die mühevolle Arbeit *Oseens* wird es im Zusammenhalt mit den Briefen möglich sein, einzelne Entdeckungen *C. W. Scheele*s zeitlich noch genauer festzulegen. Es ist aber auch ein Einblick in *Scheele*s Gedankenwelt eröffnet worden, wie er bisher noch nicht gegeben war. Der Kgl. schwedischen Akademie der Wissenschaften und Professor *C. W. Oseen* gebührt reicher Dank für die Festgabe zu *C. W. Scheele*s 200. Geburtstag.

O. Zekert-Wien.

G. Schwarzenbach: **Allgemeine und anorganische Chemie.** Ein einfaches Lehrbuch auf neuzeitlicher Grundlage. Mit 38 Abb. X, 313 S. Leipzig: G. Thieme. 1941. RM 7,50; geb. RM 8,70.

Jede für Studenten bestimmte Einführung in die Chemie hat mit eigen-

tümlichen Schwierigkeiten zu rechnen. Eine erste mehr äußerliche ist die oft erstaunliche Verschiedenheit der Vorbildung der Benutzer. Eine zweite, wesentlichere Frage ist die, in welcher Weise, d. h. in welcher Reihenfolge und Abstufung einerseits die allgemeinen Grundlagen, anderseits die einzelnen Stoffe und Vorgänge gebracht werden sollen. Hierfür gibt es ganz verschiedene Möglichkeiten. Die aus den klassischen großen Experimentalvorlesungen erwachsenen Bücher gehen meist umsichtig vor; sie setzen bei dem Anfänger nur sehr bescheidene Kenntnisse auch der einfachsten chemischen Stoffe voraus und bringen zwischen den Stoffkapiteln jeweils allgemeine, teils rein physikalische, teils physikalisch-chemische Abschnitte. *Schwarzenbachs* Buch bedeutet den Versuch einer neuen Darstellung. Es zerfällt, wie der Titel schon andeutet, in zwei Teile. Der erste Teil A (175 S.) enthält nur allgemeine Grundlagen, der zweite, kürzere Teil B (120 S.) umfaßt die Stoffbeschreibung.

In dem allgemeinen Teil geht der Verfasser schon recht weit; hier, also vor jeder Stoffbeschreibung, werden u. a. Periodisches System, Valenztheorie, Koordinationslehre, Systematik der chemischen Reaktionen, Einiges über Gleichgewicht, Energetik, Kinetik, dann Elektrochemie, Ionengleichgewichte, Isotopie und Radioaktivität behandelt, kurz eine Art von eisernem Bestand an physikalischer und allgemeiner Chemie, in dem aber auch manche seltenen Stoffe als Beispiele herangezogen werden, deren Verhalten ein Anfänger kaum genügend übersehen kann.

Die Stoffbeschreibung im Teil B ist nach den Hauptarten der chemischen Bindung gegliedert in: Unpolare und flüchtige Stoffe (Kap. I), Salzartige Stoffe (Kap. II), Metalle (Kap. III), Diamantartige Stoffe (Kap. IV). Tatsächlich ist also der gesamte Inhalt des Buches stark theoretisch orientiert. Das gegenseitige Verhältnis der verschiedenen Verbindungen eines Elements ist oft nur schwierig zu übersehen.

Das Buch wird andere Werke, die der Stoff- und Tatsachenbeschreibung den Vorrang einräumen, nicht ersetzen können; es kann aber, wenn die nötigen Vorkenntnisse vorhanden sind, dem Studenten wichtige Einsichten und Anregungen vermitteln. Dabei muß aber grundsätzlich gesagt werden, daß die Darstellung vieler allgemeiner Dinge im Teil A auf zu schwacher Grundlage beruht; an vielen Stellen fehlt eine tiefere Begründung, die ja auch erst durch einen systematischen Aufbau der physikalischen und physikalisch-chemischen Kenntnisse geleistet werden kann. Das Buch nimmt sehr viel als fertiges Ergebnis voraus, dessen planmäßige Entwicklung dem Studenten sehr viel gibt. Sollte durch die zu frühe Vermittlung dieser Ergebnisse das Interesse für ihre Quellen und Grenzen entsprechend vermindert werden, so wäre dies ein recht ernster Nachteil der ganzen Darbietung.

L. Ebert-Wien.

W. Seith und *K. Ruthardt:* **Chemische Spektralanalyse.** Eine Anleitung zur Erlernung und Ausführung von Spektralanalysen im chemischen Laboratorium. 2. verbesserte Auflage. (Anleitungen für die chemische Laboratoriumspraxis, herausgegeben von *E. Zintl* †, Band I.). Mit 68 Abb. im Text und 1 Tafel, X, 125 S. Berlin: Springer. 1941. RM 7,50.

Das Ziel, das sich der Herausgeber der im Titel genannten Buchfolge gesteckt hat, wird von den Verfassern des ersten Bandes voll erreicht: nämlich im Gegensatz zu den großen Monographien der verschiedenen Methoden, die vor allem die theoretischen Grundlagen vermitteln sollen, ein kleines Werk zu schaffen, aus dem man all die technischen Kleinigkeiten lernen kann, die meistens in keinem Lehrbuch veröffentlicht sind und nur als unge-

schriebene Erfahrungen der einzelnen Laboratorien vorliegen, deren Aneignung also besonders schwierig ist. Die Wahl der Form des Übungsbuches anstatt Lehrbuches erscheint für den gegebenen Zweck als eine sehr glückliche. An Hand von 24 Aufgaben aus der modernen Praxis wird der Benutzer des Buches sowohl in die technischen Einzelheiten eingeführt, wie auch mit den Grenzen der Methode vertraut gemacht, die besonders für den Anfänger speziell in der Spektralanalyse sehr schwer abzuschätzen sind. Es findet auf diese Weise eine wirkliche Ausbildung des Anfängers statt, die zur Selbständigkeit führt. Der Stoff ist in vier Abschnitte gegliedert. Nach einer sehr kurzen Besprechung der theoretischen Grundlagen (die ausführlicher in den Handbüchern nachgelesen werden können) folgen neun Aufgaben über die qualitative Analyse (darunter beispielsweise eine Einführung in die verschiedenen Anregungsarten) und acht weitere über quantitative Analysen, im Rahmen derer z. B. auch die Methode der homologen Linienpaare von *W. Gerlach* und *E. Schweitzer* besprochen wird. Sieben Aufgaben sind noch speziellen Verfahren gewidmet, wie der Alkalianalyse mittels des *Lundegårdh*-Brenners, der Lokalanalyse, der Auswertung von Absorptionsspektren. Jede Aufgabe ist in sehr klarer, übersichtlicher Form dargestellt. Eine große Zahl von Abbildungen trägt sehr zur Veranschaulichung des Besprochenen bei. Ein Schlagwortverzeichnis und eine Tafel mit den Spektren der wichtigsten Elemente ergänzen das Buch in willkommener Weise. Entsprechend den langjährigen Erfahrungen der beiden Verfasser auf dem Gebiete der Spektralanalyse sowohl in der Forschung als im Betriebslaboratorium sind beide Anwendungsgebiete berücksichtigt. Zu dem Wertvollsten aber gehört, wie schon eingangs hervorgehoben, die Übermittlung der vielen kleinen technischen Spezialerfahrungen, die oft nur in ganz einfachen Kunstgriffen bestehen und ans Triviale grenzen und doch für die erfolgreiche Verwendung der Spektralanalyse so ungemein wichtig sind. Diese einmal einem größeren Kreis nutzbar gemacht zu haben, ist eine Arbeit, für die man den Verfassern nicht genug danken kann. *B. Karlik*-Wien.

G. Wagner: **Gasanalytisches Praktikum.** Mit 59 Abb., 119 S. Wien: F. Deuticke. 1942. RM 5,—.

Im allgemeinen Teil werden nach Besprechung der Gasgesetze die für die Durchführung der absorptiometrischen Bestimmungsverfahren und Verbrennungsmethoden nötigen Gerätschaften, wie Auffanggefäße für Gase, Gasbüretten und Gaspipetten, in ihrer Handhabung besprochen, worauf im speziellen Teil die Bestimmungen der einzelnen Gase behandelt werden. Hierbei wird auch stets auf die Methoden hingewiesen, die es gestatten, das betreffende Gas in kleinsten Mengen quantitativ zu erfassen. Zahlreiche erst in neuester Zeit bekanntgewordene Methoden finden hierbei Erwähnung. Anschließend folgt die Analyse von bei technischen Vorgängen anfallenden Gasgemischen; es wird die Analyse des Rauchgases (im *Orsat*-Apparat) sowie die Gesamtanalyse des Leuchtgases besprochen. Im Schlußkapitel wird die Durchführung der manometrischen Mikrogasanalyse erwähnt.

Das Buch wird dem studierenden Chemiker nicht nur beim gasanalytischen Praktikum von großem Nutzen sein, sondern ihm auch einen guten Überblick über das Gesamtgebiet der Gasanalyse vermitteln.

Bei einer Neuauflage des Buches wäre wohl in der historischen Einleitung auch *van Helmonts* (1577 bis 1644), des Begründers der damals sogenannten pneumatischen Chemie, zu gedenken. *C. Mayr*-Wien.

Autorenverzeichnis.

Anleitung zum Praktikum der analytischen Chemie. (Besprechung.) S. 271.

Augusti, S. Sul Riconoscimento microchimico del Cromo nei Colori minerali. S. 203.

Augusti, S. Sul Riconoscimento microchimico del Catione Pb^{++} nei Colori minerali a Base di Piombo. S. 237.

Baldassi, G., s. *Picotti, M.* S. 77.

Bartlingck, H., s. *Geilmann, W.* S. 217.

Benedetti-Pichler, A. A., s. *Hybbinette, Anna-Grete.* S. 15, 23.

Berg, R. Über einen neuen empfindlichen Nachweis und colorimetrische Bestimmung geringer Mengen von Aceton und Acetaldehyd. S. 137.

Bernhauer, K. Einführung in die organisch-chemische Laboratoriumstechnik. (Besprechung.) S. 332.

Biltz, H., Klemm, W. und *Fischer, W.* Experimentelle Einführung in die anorganische Chemie. (Besprechung.) S. 272.

Böttger, W. und *H.-E. Forche.* Über die Deutung der Vorgänge bei der potentiometrischen Titration nach der Dead-Stop-Methode von *Foulk* und *Bawden.* S. 138.

Briegleb, G. Atome und Ionen. (Besprechung.) S. 190.

Capitanio, V., s. *Semerano, G.* S. 71.

Dubský, J. V. und *Jos. Vrbová.* Systematischer Ausbau der Atomgruppen in der analytischen Chemie. XVII. Reaktionen und Salzbildung des 5-Isonitroso-2-thiohydantoins. S. 123.

Dworzak, Rudolf und *Else Kiselý.* Zur Bestimmung kleiner Mengen von Barium und Strontium in Silikatgesteinen. S. 154.

Eickhoff, H., s. *Lindner, J.* S. 165.

Ferényi, J. Die Filtration mit aktivierten Kieselguren. (Besprechung.) S. 183.

Fischer, H. Studien über den Reaktionsbereich organischer Reagenzien in der Metallanalyse. S. 38.

Fischer, H., Passer, M. und *G. Leopoldi.* Dithizonverfahren in der mikrochemischen Analyse. S. 297.

Fischer, W., s. *Biltz, H.* S. 272.

Forche, H.-E., s. *Böttger, W.* S. 138.

Fuhrmann, F. Elektrometrische p_H-Messung mit kleinen Lösungsmengen. (Besprechung.) S. 185.

Geilmann, W. und *H. Barttlingck.* Zur Bestimmung kleinster Mengen Jod in Salzen. S. 217.

Grünwald, A., s. *Hecht, F.* S. 279.

Gstirner, F. Chemisch-Physikalische Vitaminbestimmungsmethoden für das chemische, physiologische und klinische Laboratorium. (Besprechung.) S. 183.

Hecht, F. und *A. Grünwald.* Die Bestimmung von Blei, Thorium und Uran in Allaniten im Hinblick auf die geologische Zeitmessung. S. 279.

Henglein, F. A. Grundriß der chemischen Technik. (Besprechung.) S. 191.

Heyrovský, J. Polarographie. (Besprechung.) S. 333.

Hückel, W. Theoretische Grundlagen der organischen Chemie. (Besprechung.) S. 184.

Hückel, W. Lehrbuch der Chemie. 1. Teil: Anorganische Chemie. (Besprechung.) S. 334.

Hückel, W. Lehrbuch der Chemie. 2. Teil: Organische Chemie. (Besprechung.) S. 335.

Hurka, W. Notiz zur fraktionierten Mikrosublimation. S. 193.

Hurka, W. Die jodometrische Bestimmung kleiner Essigsäuremengen. S. 228.

Hurka, W. Die Oxydation von Glucose, Galactose, Mannose und Fructose. Mikroanalytische Modellversuche mit Jodsäure. S. 259.

Hurka, W. Die acidimetrische Bestimmung des Natriums. S. 307.

Hybbinette, Anna-Grete und *A. A. Benedetti-Pichler.* Automatic Microburet with Horizontal Scale. S. 15.

Hybbinette, Anna-Grete und *A. A. Benedetti-Pichler.* Note on the Microdetermination of Water by the Method of *Brush* and *Penfield.* S. 23.

Jahr, K. F., s. *Jander, G.* S. 185.

Jahrbuch des deutschen Chemiewerkers 1942. (Besprechung.) S. 335.

Jander, G. und *K. F. Jahr.* Maßanalyse. (Besprechung.) S. 185.

Karrer, P. Lehrbuch der organischen Chemie. (Besprechung.) S. 186.

Kiselý, Else, s. *Dworzak, Rudolf.* S. 154.

Klemm, W., s. *Biltz, H. S.* 272.

Knutzen, R. J., s. *Kühnel Hagen, S.* S. 205.

Kofler, L. Mikroskopische Methoden zur Identifizierung organischer Substanzen. (Besprechung.) S. 187.

Kortüm, G. Elektrolytlösungen. (Besprechung.) S. 335.

Krainick, H. G. und *F. Müller.* Photometrische Mikrobestimmung der Fettsäuren. S. 7.

Kühnel Hagen, S. und *R. J. Knutzen.* Die Bestimmung von kleinen Mengen Kupfer durch rhodanometrische Mikrotitration. S. 205.

Langenbeck, W. Lehrbuch der organischen Chemie. (Besprechung.) S. 187.

Lecat, M. L'Azéotropie. (Besprechung.) S. 269.

Lehnartz, E. Einführung in die chemische Physiologie. (Besprechung.) S. 188.

Leipert, Th. und *F. Matula.* Lehrbuch der anorganischen Chemie für Mediziner. (Besprechung.) S. 188.

Leopoldi, G., s. *Fischer, H.* S. 297.

Lindner, J. und *H. Eickhoff.* Beiträge zur mikromaßanalytischen Bestimmung des Sauerstoffes in organischen Substanzen. I. Über Wasserstoff und mit diesem zusammenhängende Fehlerquellen. S. 165.

Maas, Gabriele, s. *Th. Sabalitschka.* S. 26.

Martini, A. Neue Beiträge zur mikrochemischen Mineralanalyse. VIII. S. 195.

Martini, A. Über einige neue, für die mikrochemische Mineralanalyse verwendbare Acridinkomplexe. S. 201.

Matula, F., s. *Leipert, Th.* S. 188.

Medicus, L. Einleitung in die chemische Analyse. 2. Heft. (Besprechung.) S. 336.

Meinhard, Th. Über eine Kühlvorrichtung am Mikromethoxylbestimmungsapparat nach *Pregl.* S. 276.

Methoden der Fermentforschung, Die. (Besprechung.) S. 181. 182, 329, 330, 332.

Mie, G. Lehrbuch der Elektrizität und des Magnetismus. (Besprechung.) S. 269.

Mika, J. Eine mit leicht auswechselbaren Vorratsgefäßen versehene volumetrische Mikrobürette. S. 111.

Minder, W. Radiumdosimetrie. (Besprechung.) S. 338.

Müller, F., s. *Krainick, H. G.* S. 7.

Organismen und Umwelt. (Besprechung.) S. 338.

Passer, M., s. *Fischer, H.* S. 297.

Pedersen, K. O., s. *Svedberg, Th.* S. 189.

Picotti, M. und *G. Baldassi.* Mikroanalyse des Kupfers und seine Bestimmung in einigen Gewässern und Wassertieren der Venezia Giulia. S. 77.

Richter, A. F. Über eine tückische Fehlerquelle bei der Mikro-*Dumas*-Methode. S. 226.

Riehl, N. Physik und technische Anwendungen der Luminescenz. (Besprechung.) S. 270.

Ruthardt, K., s. *Seith, W.* S. 341.

Sabalitschka, Th. und *Gabriele Maas.* Zur Bestimmung des aktiven Sauerstoffs in autoxydierten Fetten und Ölen. S. 26.

Scheele, Carl Wilhelm, Handschriften 1756 bis 1777. (Besprechung.) S. 339.

Schneider, Frank. Qualitative Mikroanalyse organischer Substanzen. S. 57.

Schuhknecht, W. Wilhelm Böttger zum 70. Geburtstag. S. 3.

v. Schulz, H. Jahrbuch der Metalle. (Besprechung.) S. 192.

Schwarzenbach, G. Allgemeine und anorganische Chemie. (Besprechung.) S. 340.

Seith, W. und *K. Ruthardt.* Chemische Spektralanalyse. (Besprechung.) S. 341.

Semerano, G. und *V. Capitanio.* Die polarographische Bestimmung von Kupfer-, Cadmium-, Nickel-, Zink-, Eisen- und Bleispuren in reinstem Aluminium. S. 71.

Sirk, H. Mathematik für Naturwissenschaftler und Chemiker. (Besprechung.) S. 189.

Skrabal, A. Homogenkinetik. (Besprechung.) S. 270.

Stock, A. Zur mikroanalytischen Bestimmung des Quecksilbers. S. 128.

Svedberg, Th. und *K. O. Pedersen.* Die Ultrazentrifuge, Theorie, Konstruktion und Ergebnisse. (Besprechung.) S. 189.

Vrbová, Jos., s. *Dubský, J. V.* S. 123.

Wagner, G. Gasanalytisches Praktikum. (Besprechung.) S. 342.

Walden, P. Geschichte der organischen Chemie seit 1880. (Besprechung.) S. 190.

Wiesenberger, E. Versuche mit organischen Basenaustauschern in der mikrochemischen Analyse. S. 176.

Wiesenberger, E. Die mikrochemische Bestimmung der Acetylgruppen in organischen Verbindungen. S. 241.

Herausgeber und Eigentümer: Springer-Verlag in Wien I, Schottengasse 4. — Für den Inhalt verantwortlich: Doz. Dr. habil. *Friedrich Hecht.* Graz, Technische Hochschule, Lessingstraße 25. — Druck: Manzsche Buchdruckerei, Wien IX, Lustkandlgasse 52.